THÈSE

présentée

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE ROUEN

pour obtenir

LE GRADE

de

DOCTEUR ÈS SCIENCES-PHYSIQUES

par

Hugues MURRAY

Sujet :

CONDUCTION ET PHOTOCONDUCTION DANS DES COUCHES MINCES DE SULFURE DE ZINC : EFFET D'UNE PHOTOEXCITATION POOLE-FRENKEL

Soutenue le 8 Novembre 1974 devant la Commission d'Examen

MM.	A. COLOMBANI, Doyen Honoraire, Professeur	Président
	P. THUREAU, Professeur, Directeur de l'E.N.S.E.T.	Membre invité
	A. TOSSER, Professeur	Rapporteur
	C. VAUTIER, Professeur	Examinateurs
	J. RIPOCHE, Maître de Conférences	Examinateurs

THÈSE

présentée

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE ROUEN

---

pour obtenir

LE GRADE

de

DOCTEUR ÈS SCIENCES-PHYSIQUES

par

Hugues MURRAY

Sujet :

CONDUCTION ET PHOTOCONDUCTION DANS DES COUCHES MINCES DE SULFURE DE ZINC : EFFET D'UNE PHOTOEXCITATION POOLE-FRENKEL

Soutenue le 8 Novembre 1974 devant la Commission d'Examen

MM.	A. COLOMBANI, Doyen Honoraire, Professeur	Président
	P. THUREAU, Professeur, Directeur de l'E.N.S.E.T.	Membre invité
	A. TOSSER, Professeur	Rapporteur
	C. VAUTIER, Professeur	Examinateurs
	J. RIPOCHE, Maître de Conférences	Examinateurs

THÈSE

présentée

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE ROUEN

pour obtenir

LE GRADE

de

DOCTEUR ÈS SCIENCES-PHYSIQUES

par

Hugues MURRAY

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

CONDUCTION ET PHOTOCONDUCTION DANS DES COUCHES
MINCES DE SULFURE DE ZINC :
EFFET D'UNE PHOTOEXCITATION PROCHE-FERMIEL

Soutenue le 8 Novembre 1971 devant la Commission d'Examen

MM A. COLOMBANI, Doyen Honoraire, Professeur — Président
P. THUREAU, Professeur, Directeur de l'ENSEI — Membre invité
J. TOSSER, Professeur — Rapporteur
C. VAUTIER, Professeur — Examinateurs
J. ROCHE, Maître de Conférences

Cette thèse a été préparée dans le laboratoire d'Electronique et d'Automatique de l'U. E. R. des Sciences et Techniques du Havre.

Monsieur le Professeur TOSSER en a assuré la direction. Je lui exprime mon entière gratitude pour m'avoir aidé à comprendre les liens qui doivent s'établir entre l'expérimentation et la théorie, grâce auxquels ce travail a pu être mené à bien.

Je remercie Monsieur le Professeur COLOMBANI, qui, en acceptant d'être Président, apporte son soutien à un laboratoire d'une U. E. R. nouvellement installé.

J'exprime mes remerciements à Monsieur le Professeur THUREAU, Directeur de l'Ecole Normale Supérieure d'Enseignement Technique qui, en acceptant de participer au jury, nous apporte le témoignage de l'intérêt qu'il porte aux applications techniques de l'électronique.

Je remercie Monsieur le Professeur VAUTIER de sa participation au jury et de toute l'aide matérielle qu'il a apportée au laboratoire, en particulier pour les mesures d'épaisseur.

Je remercie également Monsieur RIPOCHE, Maître de Conférences, de l'aide matérielle apportée au laboratoire par le département Génie Electrique de l'Institut Universitaire de Technologie du Havre.

J'exprime mon entière sympathie à tous les chercheurs du laboratoire dont les qualités humaines sont un élément important dans la réalisation des projets entrepris.

Je remercie enfin le personnel technique pour l'aide efficace qu'il m'a apportée ainsi que le dévouement du personnel administratif pour les divers impressions des publications et de cette thèse.

INTRODUCTION

Depuis quelques années, de nombreux travaux de recherche concernent les couches minces métalliques, diélectriques ou semi-conductrices, dont on tente, par une étude scientifique, de déterminer les différentes propriétés en vue d'une utilisation éventuelle, notamment pour la mise en oeuvre de circuits intégrés.

Après avoir surmonté de nombreux obstacles d'origine technologique, déterminés par le procédé de préparation des couches minces, et après avoir mis au point des procédés souvent spécifiques de stabilisation des caractéristiques, on a pu observer les phénomènes d'interfaces, à un niveau quantitatif comparable aux phénomènes propres aux couches épaisses, et de nouveaux phénomènes ayant pour siège le volume de la couche mince, qui sont difficiles à mettre en évidence dans des couches épaisses.
Quelques hypothèses préalables permettent, par l'usage d'un modèle de bandes, de systématiser l'étude des propriétés observées et d'envisager les développements théoriques nouveaux que ces propriétés font apparaître.

Il nous a paru opportun, dans un premier stade d'avancement des recherches, de porter notre effort sur des couches minces préparées de façon telle que le nombre de paramètres géométriques fondamentaux intervenant dans la définition des diverses couches soit le plus réduit possible, afin de permettre une étude fondamentale des structures dans des conditions où les phénomènes dimensionnels éventuels soient aisément indentifiables. Nous avons ainsi été conduits à préparer des structures "sandwich" du type Métal 1 / diélectrique / Métal 2 afin d'étudier les propriétés "transversales" du diélectrique : les choix possibles des métaux 1 et 2 élargissent le champ d'expérimentation et permettent de vérifier l'adéquation du modèle de bandes à partir de l'étude des phénomènes de conduction et des effets photoélectriques observés dans un domaine d'énergie lumineuse incluant la bande d'énergie interdite du diélectrique.

CHAPITRE I ASPECTS METHODOLOGIQUES

1. UTILISATION DU MODELE DE BANDE

L'équation de Schrödinger, appliquée à l'hamiltonien d'un ensemble d'électrons dans un solide parfait, est à l'origine de l'élaboration du modèle de bande universellement adopté pour décrire le comportement électronique des solides cristallins. La formulation mathématique des fonctions propres et énergies propres de l'hamiltonien n'est possible que dans les limites de l'approximation d'une particule unique ; on admet ainsi que l'interaction entre un électron et ses voisins peut être représentée par l'action d'un potentiel moyen sur une particule unique. Les fonctions propres sont représentées par les fonctions de Bloch $\phi\ (\vec{k}, \vec{r_i}) = (u_k\ (\vec{r_i}))\ \exp j\ \vec{k} . \vec{r_i}$ dans lesquelles les fonctions $u_k\ (\vec{r_i})$ ont même période que le réseau cristallin ; l'ensemble de définition des énergies propres associées présentent des domaines conduisant à des solutions $\phi\ (\vec{k}\ \vec{r_i})$ amorties : ces domaines d'énergie constituent des bandes interdites séparant des intervalles de bandes permises. En particulier, les états permis de faible énergie se trouvant dans la bande de valence, sont séparés des états permis de la bande de conduction par un domaine d'énergies interdites ou bande interdite dont la largeur est caractéristique du matériau.

En admettant la validité de l'approximation de la particule unique, ce modèle convient très bien pour décrire les solides cristallins. Néanmoins, les résultats expérimentaux concernant la conduction électronique et la photoconduction (1) des substances solides ne possédant pas un ordre cristallin à grande distance

suivant une ou plusieurs dimensions et, à la limite, pour les substances amorphes, ont montré qu'elles possédaient, du point de vue qualitatif, les propriétés des semi-conducteurs cristallisés.

Si on admet que les niveaux d'énergie d'un électron dépendent surtout des interactions avec les plus proches voisins, on peut considérer comme une perturbation le désordre qui s'établit à distance plus grande par suite d'un degré d'ordre cristallin dégénéré. La structure de bande s'en trouve modifiée par l'introduction de paramètres de "queues de bande" dans les probabilités d'occupation des états d'énergie ; ce modèle est connu sous le nom de modèle de Mott (2) et Cohen-Fritzsche-Ovshinsky (3).

2. MODELES DE CONDUCTION DANS LES STRUCTURES METAL-ISOLANT-METAL

En admettant la continuité des niveaux de Fermi, l'application du modèle de bande aux contacts Métal-Isolant conduit à la représentation énergétique des structures "Sandwich" schématisées sur la figure (1) avec des contacts symétriques (A) ou dissymétriques (B). W_g est la largeur de bande interdite de l'isolant et Ψ les travaux de sortie Métal-Isolant.

Ce schéma est purement idéal ; il introduit en effet au contact Métal-Isolant une discontinuité de potentiel dépourvue de signification physique car cette discontinuité induit un mouvement de charges de part et d'autre de l'interface, dans l'électrode et le diélectrique. Le diagramme d'énergie du contact est alors représenté par le schéma de la figure 1 (c). La barrière de potentiel idéale est perturbée par la charge d'espace existant dans le diélectrique ce qui assure la continuité du potentiel. L'utilisation de la méthode électrostatique

des forces images permet le calcul de la correction à apporter à la structure de bande, dont le rôle est fondamental dans les phénomènes de conduction limité par les électrodes.

L'injection d'électrons dans la bande de conduction de l'isolant à partir du niveau de Fermi de l'électrode ou à partir du bas de la bande de valence du diélectrique entraine le passage d'un courant dans un circuit extérieur lorsque la structure est soumise à une différence de potentiel V. Le même phénomène peut avoir lieu avec les "trous" dans le cas où ces porteurs sont majoritaires (type p). En dehors de la conduction d'origine purement thermique, très faible dans les isolants, plusieurs causes sont responsables de l'existence de la conductivité beaucoup plus importante qui est observée dans les couches minces de diélectrique.

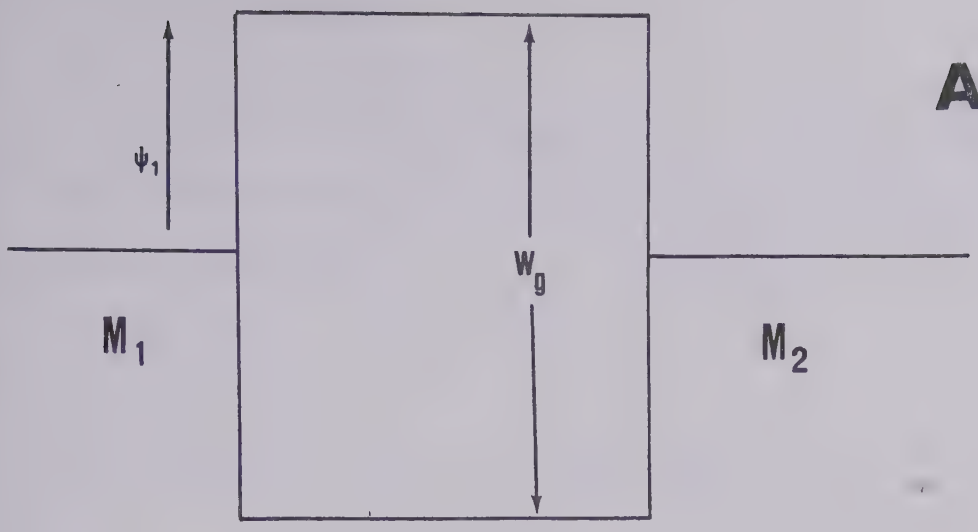
On distingue généralement trois effets principaux :

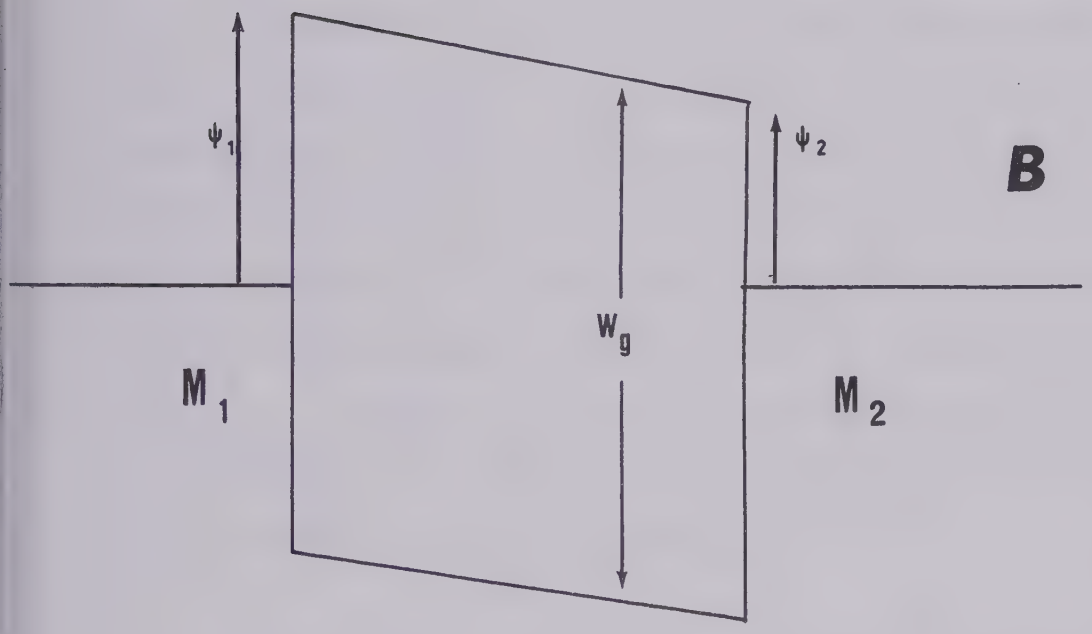
- L'effet tunnel entre les électrodes, phénomène quantique décrit par Simmons (4)

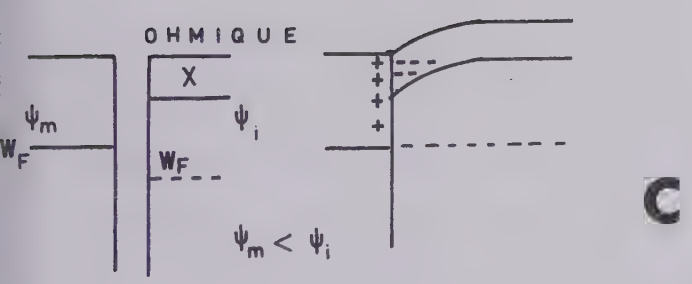
- Les effets de conduction en volume limités par la charge d'espace, décrits en particulier par A. Rose (5) et Mott et Gurney (6)

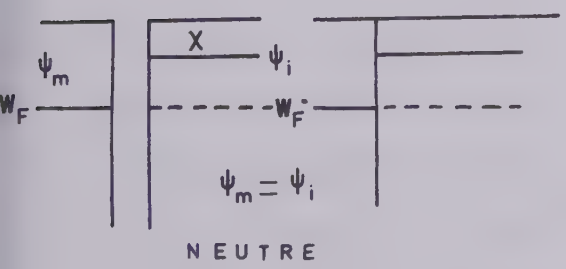
- Les effets d'émission de champ interne (effet Poole-Frenkel (7) ou d'interface électrode-diélectrique (effet Schottky (8))

L'accord entre les mesures relatives aux phénomènes expérimentaux et les lois déduites de la formulation mathématique des différents modèles de conduction ne peut être considéré que dans la limite de l'incertitude introduite par les approximations conduisant aux hypothèses simplificatrices sur lesquelles repose la formulation. La détermination d'un modèle adéquat de conduction relève

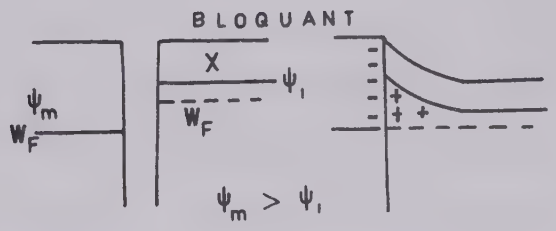








C



ψ_m Travail de sortie du Métal

ψ_i Travail de sortie de l'isolant

X Affinité electronique

W_F Niveau de Fermi

CHAPITRE I F'IG.I

ainsi à la fois de l'analyse mathématique des caractéristiques de conduction et d'une étude exhaustive des différents paramètres physiques déterminant le processus de conduction.

3. NATURE DES EFFETS PHOTOELECTRIQUES

L'absorption de lumière par un matériau semi-conducteur ou isolant introduit un accroissement de sa conductivité que l'on attribue à l'injection d'électrons dans la bande de conduction à la suite d'une redistribution de l'énergie lumineuse lors de l'interaction photon-électron ; cette photoconductivité est utilisée pour la détermination expérimentale des nombreux paramètres intervenant dans le modèle de conduction tels que la durée de vie des porteurs, la mobilité, le piégeage, la section efficace de capture, qui contribuent à l'élaboration détaillée d'un modèle dès que l'on connait les liens entre les phénomènes de conduction et de photoconduction.

Dans les structures "sandwich", le courant traversant le diélectrique a pour origine une émission de porteurs à l'intérieur du diélectrique ou une injection à partir des électrodes. Lorsqu'une telle structure est éclairée à travers une des électrodes métalliques de faible épaisseur, l'émission d'électrons se produit soit à partir des contacts, dans la bande de conduction de l'isolant : c'est la photoinjection, soit à l'intérieur du diélectrique, s'il est photoconducteur : c'est la photoémission interne. Dans les deux cas, les seuils photoélectriques observés conduisent à la détermination expérimentale de différences de niveau énergétiques métal-isolant pour la photoinjection, largeur de bande ou niveau de pièges pour la photoémission interne.

Le modèle de bande des structures "sandwich" laisse prévoir l'existence d'un champ électrique interne dans le diélectrique dès qu'une dissymétrie est créée soit par des contacts de natures différentes soit par une croissance hétérogène des couches. Des photo-courants peuvent circuler, même en l'absence de tension extérieure appliquée : c'est l'effet photovoltaïque qui se traduit soit par un photo-courant de court-circuit, soit par une force-électro-motrice en circuit ouvert. Un tel système fonctionne en générateur si les deux contacts sont électriquement reliés par un circuit extérieur.

L'absorption d'un photon dans une telle structure produit l'excitation d'un porteur au dessus de la barrière de potentiel interne ou externe ; le champ électrique interne est ensuite responsable du mouvement du porteur libre dans le diélectrique ou semi-conducteur. Les travaux effectués, tant sur les jonctions p - n (9) que sur les interfaces métal-semiconducteur (9) mettent en évidence l'ensemble commun de paramètres déterminant les effets photoélectriques et la conduction d'obscurité.

Si les différentes théories de conduction dans les couches minces ne décrivent les résultats expérimentaux qu'avec une approximation limitée par la validité du modèle de bande et d'ultérieures hypothèses simplificatrices, les effets photoélectriques observés dans les structures "sandwich" supposent de nouvelles hypothèses simplificatrices pour rendre compte de l'interaction électron-photon. La cohérence physique entre les résultats expérimentaux concernant la conduction et la photoconduction est une considération déterminante pour l'élaboration d'un modèle et la mise au point d'une formulation mathématique adéquate.

CHAPITRE 2 METHODES EXPERIMENTALES

1. LA PULVERISATION CATHODIQUE

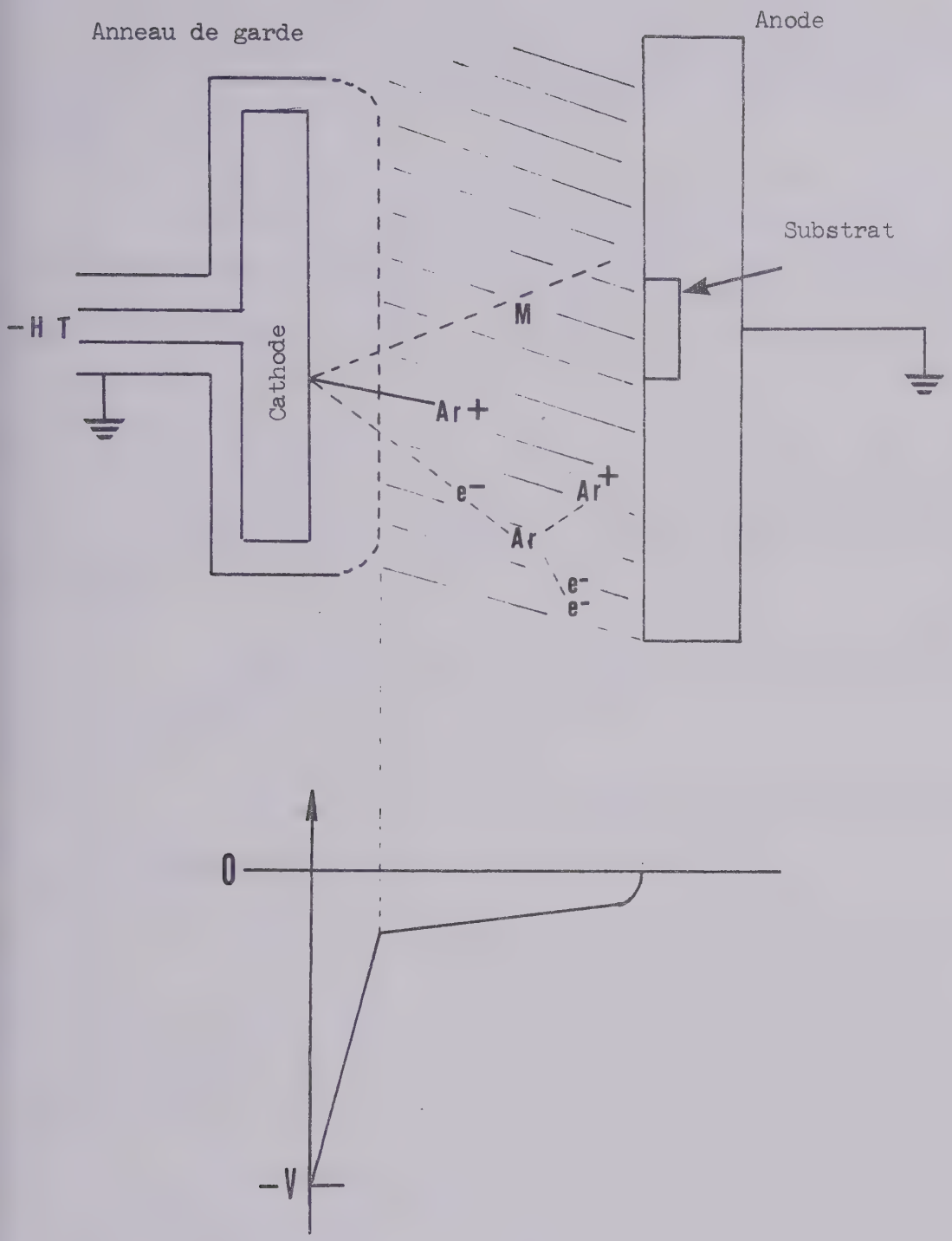
1. 1. GENERALITES

C'est en 1852 que Grove et Plucker montrèrent que l'établissement d'une décharge électrique entre deux électrodes conductrice placées dans une enceinte où règne une pression réduite de gaz inerte, entraînait l'apparition à l'anode d'une couche mince du composé constituant l'électrode antagoniste (fig. 1)

Ce phénomène, intervenant comme effet limitatif de la durée de vie des tubes à gaz ne fut repris que cent ans plus tard en 1953 par L. Holland et G. Siddall (1) pour la pulvérisation cathodique diode en tension continue, puis en 1962 par G.S. Anderson (2) et en 1965 par Davidsee et Maissel (3) pour la pulvérisation diode haute-fréquence.

D'autres techniques ont depuis été exploitées "Bias sputtering" ou pulvérisation avec polarisation du substrat (4) , pulvérisation triode dans laquelle la décharge est produite au moyen d'électrons émis par un filament chauffé.

Les théories de la pulvérisation ont déjà fait l'objet d'une quantité importante de travaux et publications dont les récents articles de synthèse de



distribution du potentiel

pendant la décharge

CHAPITRE 2 FIG.I

Pleshivtev (5) , Laville Saint-Martin (6) et J. Pompéi (7) , ce qui illustre la difficulté d'expliquer totalement ce phénomène déjà ancien et d'une apparence simple.

Différents modèles ont été proposés dont aucun n'est encore pleinement satisfaisant. Il est probable que la pulvérisation fait intervenir simultanément plusieurs paramètres dont l'un est prépondérant selon les conditions de l'expérience.

Le modèle de transfert de moment, proposé par Stark et repris par Wehner (8) est cependant celui qui explique la majorité des phénomènes spécifiques et notamment :

la dépendance du taux de pulvérisation à l'égard de la masse et de l'énergie des ions incidents.

- l'existence d'un seuil d'énergie au-dessous duquel la pulvérisation ne se produit pas.

- l'énergie très élevée des atomes éjectés de la cathode.

- la décroissance du taux de pulvérisation à haute énergie en raison de la pénétration des ions incidents dans le réseau cristallin.

- bien qu'encore utilisé, en raison de sa grande simplicité, le procédé diode continu comporte des limitations d'applications pour les raisons suivantes :

- le libre parcours moyen d'une particule dans le gaz à 10^{-2} torr est très faible (inférieur à 5 mm). Les chocs atomes métalliques - molécules de gaz qui se produisent entre la cible et le substrat, ont pour effet de diminuer la

vitesse de dépôt, ou de contaminer celui-ci si la molécule provient du gaz résiduel actif (O_2 , H_2O , N_2 , H_2).

- la polarisation négative de la cible suppose qu'elle soit traversée par un courant continu, ce qui restreint le domaine d'application aux cibles conductrices.

Deux nouveaux procédés, utilisés depuis quelques années sont à l'origine du regain d'intérêt pour cette technique de dépôts des films minces :

- la pulvérisation diode haute fréquence

- la pulvérisation triode à cathode chaude.

1.2. PULVERISATION EN RADIO - FREQUENCE

L'application d'une tension haute-fréquence définie expérimentalement par G.S. Anderson (2) et Davidsée et Maissel (3) généralise la pulvérisation aux cibles semi-conductrices et isolantes.

Les charges positives accumulées sur la cible pendant l'alternance négative sont neutralisées par les électrons lors de l'alternance positive. La différence de mobilité entre les porteurs de charges opposés (ions positifs et électrons) entraîne un excès de charges négatives sur la cathode. Cette auto-polarisation négative de la cible crée une situation d'équilibre électrique analogue au système diode continu entraînant la pulvérisation de celle-ci.

La pulvérisation haute-fréquence présente par rapport au système continu les principaux avantages suivants :

- une bonne uniformité du dépôt sur une grande surface

- une très bonne adhérence sur le substrat

- un taux de pulvérisation élevée, quelle que soit la cible, isolante ou métallique.

1.3. PULVERISATION REACTIVE

L'introduction d'un gaz réactif dans le plasma produit une réaction chimique entre les atomes pulvérisés et les ions réactifs du plasma. Le dépôt reçu sur le substrat est un composé binaire de la cible si elle est métallique, ou un composé ternaire si ce n'est pas un corps pur (9). Cette méthode étudiée en particulier par J. Pompéi (7) est qualifiée de pulvérisation réactive ; le procédé est applicable en présence d'un champ électrique : continu ou haute fréquence.

2. MISE EN OEUVRE DE LA PULVERISATION

L'unité type de pulvérisation cathodique réactive haute-fréquence comprend les éléments suivants : (Fig 2)

- un groupe de pompage

- un module de pulvérisation

- un générateur haute-fréquence

2. 1. LE GROUPE DE POMPAGE

Le groupe de pompage utilisé (Veeco) comporte (fig. 3) :

- une pompe primaire à palettes à double étage

- une pompe secondaire à diffusion d'huile de grande vitesse de pompage (400 l/s) munie d'un baffle à eau et d'un piège fonctionnant à l'azote liquide.

La pression limite se situe à 10^{-6} torr sans piégeage et entre 10^{-7} et 10^{-6} torr avec piégeage mesurée dans l'enceinte avec une jauge à cathode chaude (Balzers I M R 110).

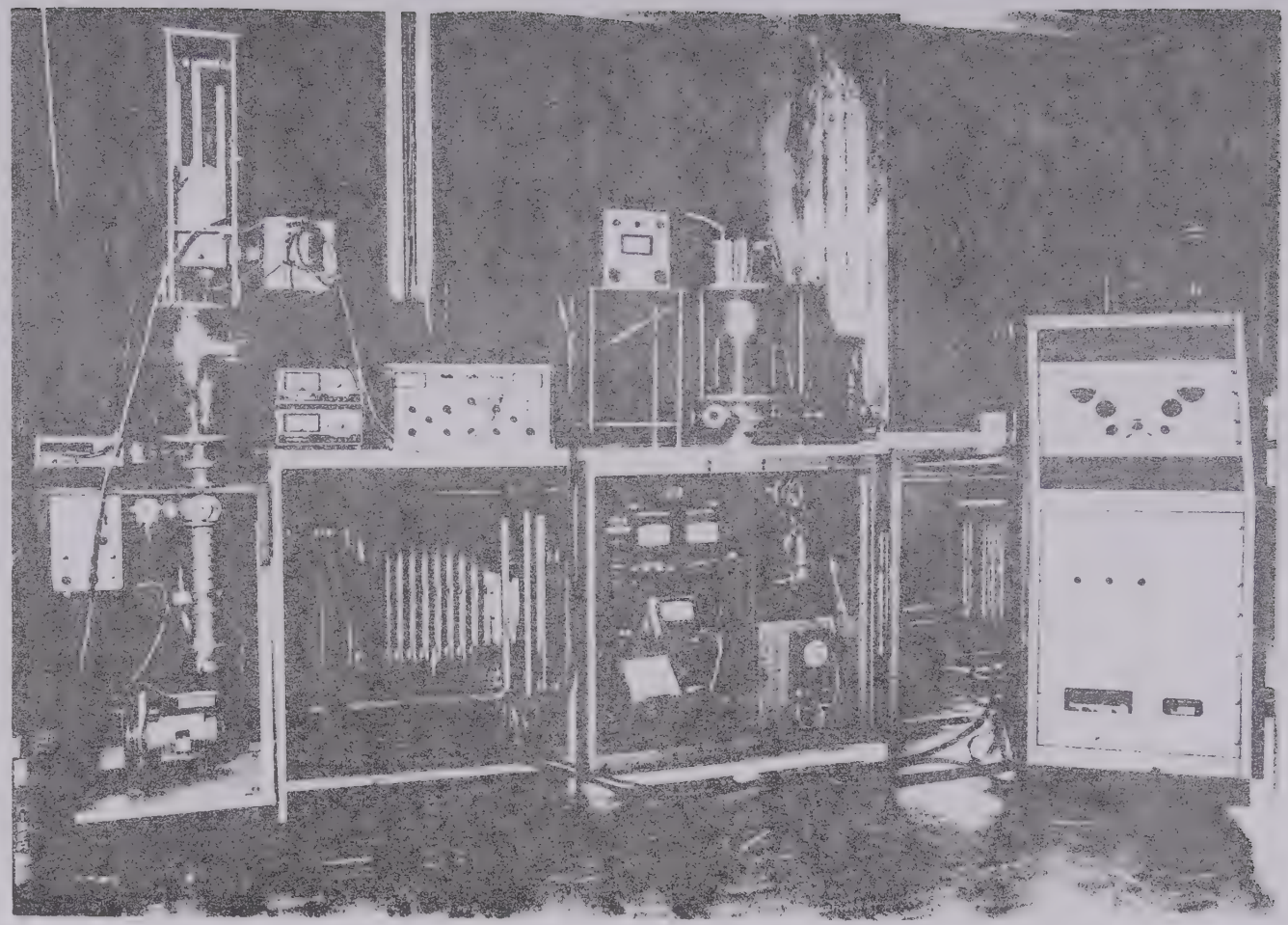
2. 2. MODULE DE PULVERISATION

Le module de pulvérisation Mathis SP 430 comprend (fig. 4) :

- un anneau supportant les passages étanches et les arrivées de gaz

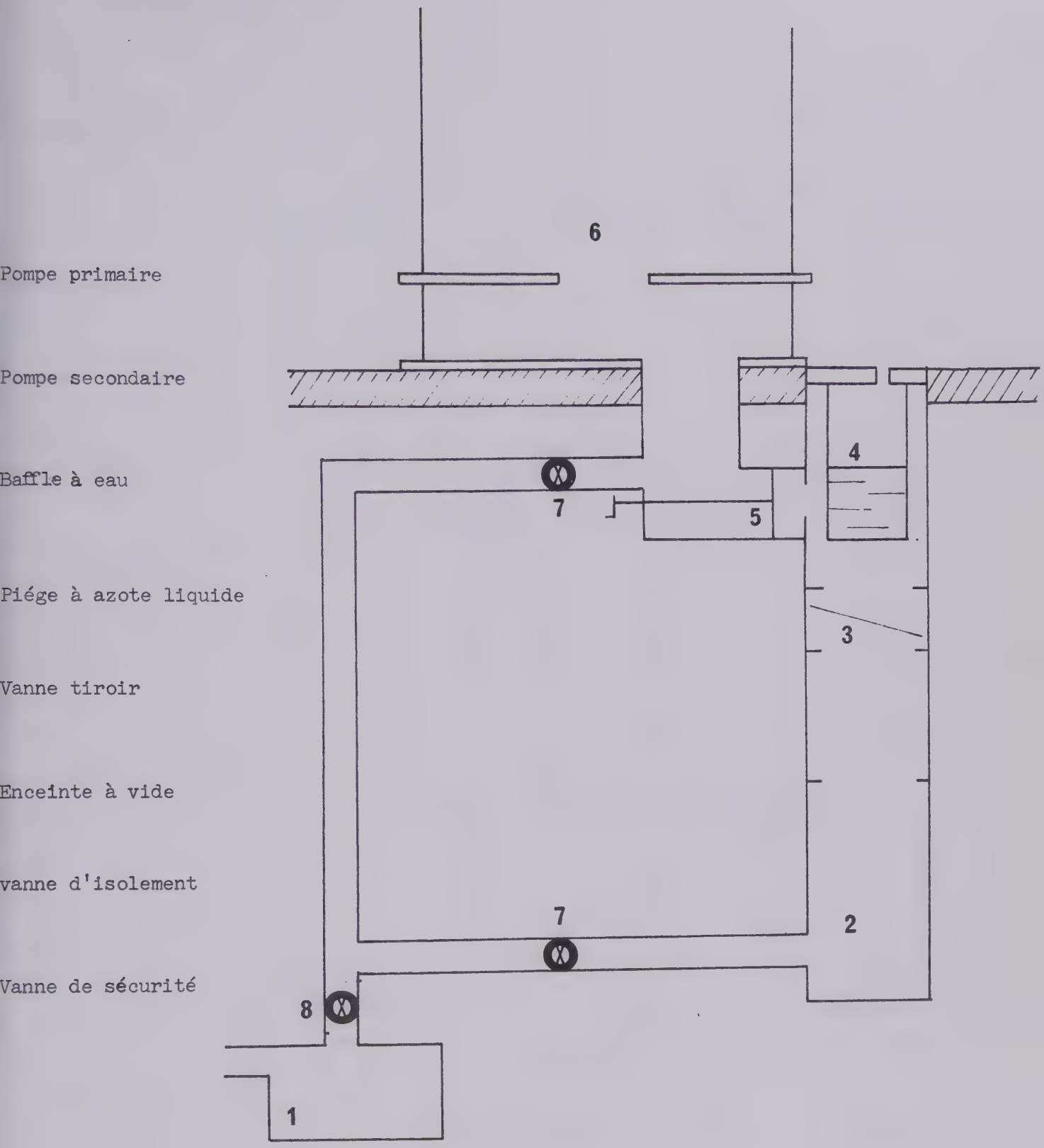
- un manchon cylindrique en pyrex constituant l'enceinte à vide d'un volume de 20 litres environ

- une platine supérieure en alliage d'aluminium sur laquelle sont fixés

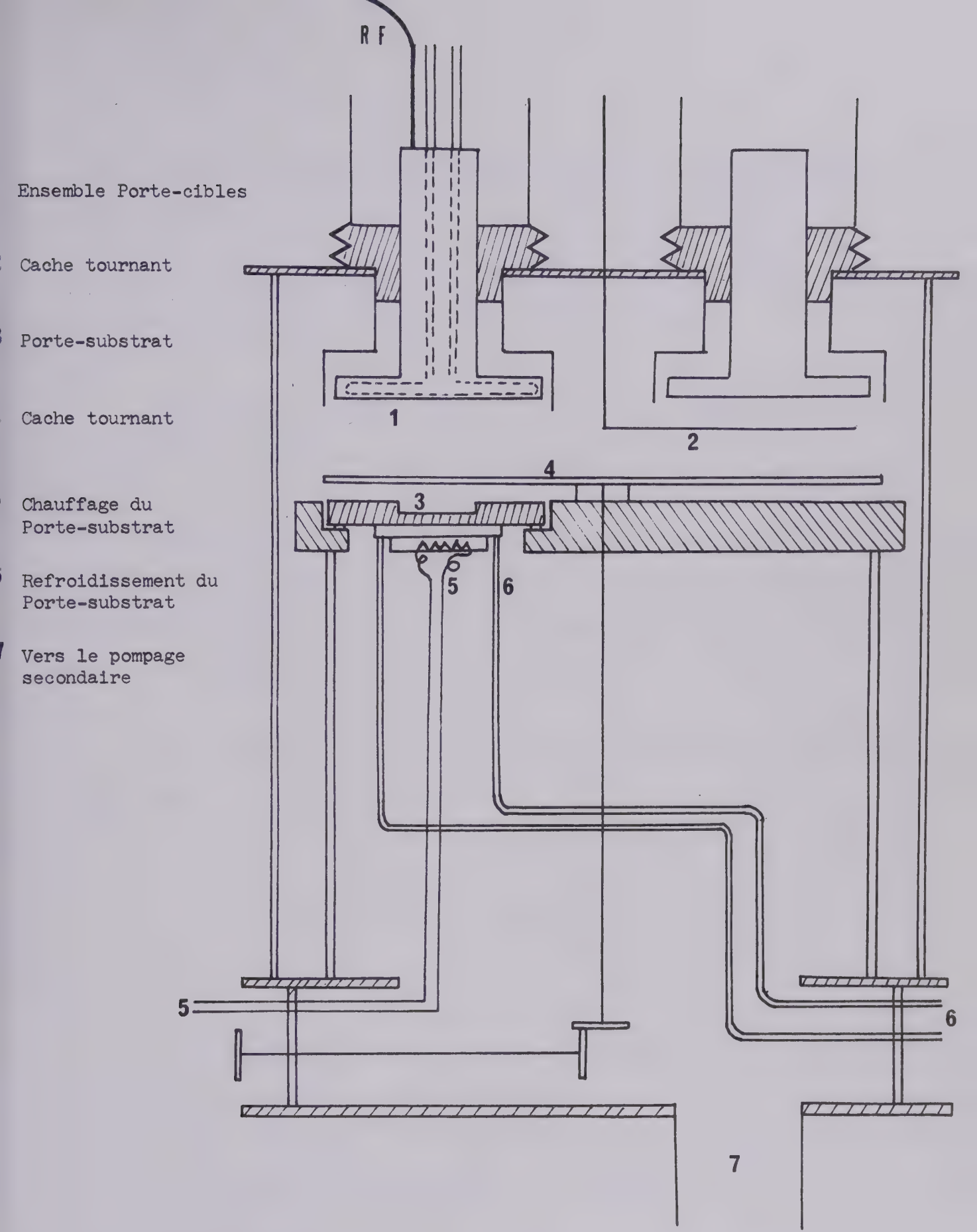


GROUPE d'ETUDES

GROUPE de PULVERISATION



CHAPITRE 2 FIG.3



CHAPITRE 2 FIG.4

deux porte-cathodes refroidis par une circulation d'eau, un passage de courant de forte intensité, un cache tournant pour la protection des cibles.

- un ensemble porte-substrat en acier inoxydable, chauffé par une résistance électrique, ou refroidi par une circulation de fluide.

La distance cible- porte-substrat, est de 5 cm. Un demi-disque mobile masque le substrat pendant les prépulvérisations.

Les porte-cibles, isolés électriquement par un anneau en P.T.F.E., sont alimentés par le générateur H.F. extérieur à l'enceinte. Un anneau de garde en aluminium protège les porte-cibles de la décharge lumineuse. La fixation des cibles se fait par collage à l'aide d'une résine époxy.

Le gaz réactif est envoyé dans l'enceinte par deux vannes microfuites du type "vactronic" à cylindre rayé.

2. 3. LE GENERATEUR HAUTE - FREQUENCE

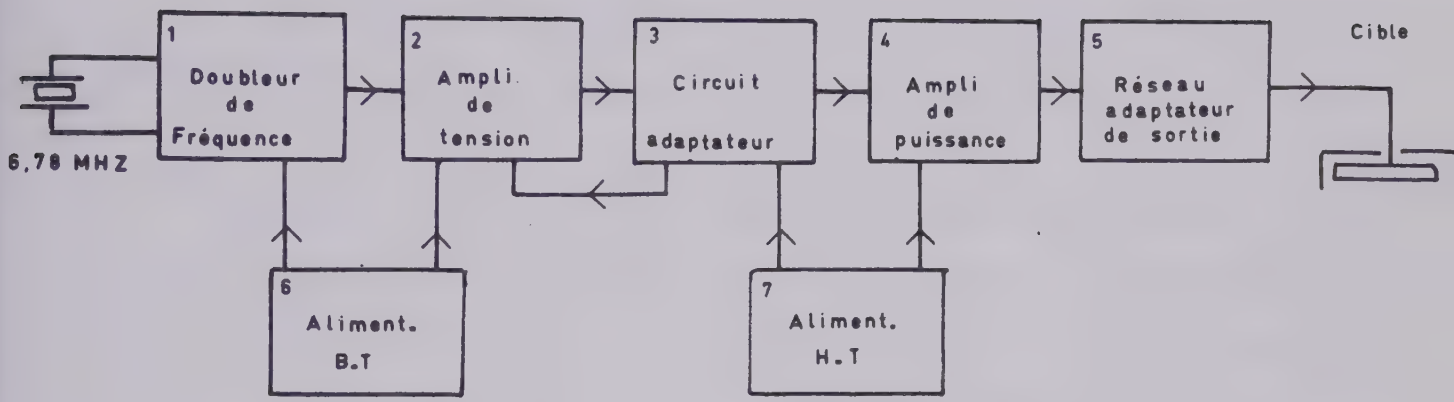
Le générateur SP 430 Mathis fournit une puissance maximum de 1 kW à la fréquence de 13,56 Mhz.

Le schéma de principe représenté sur la figure 5 comprend :

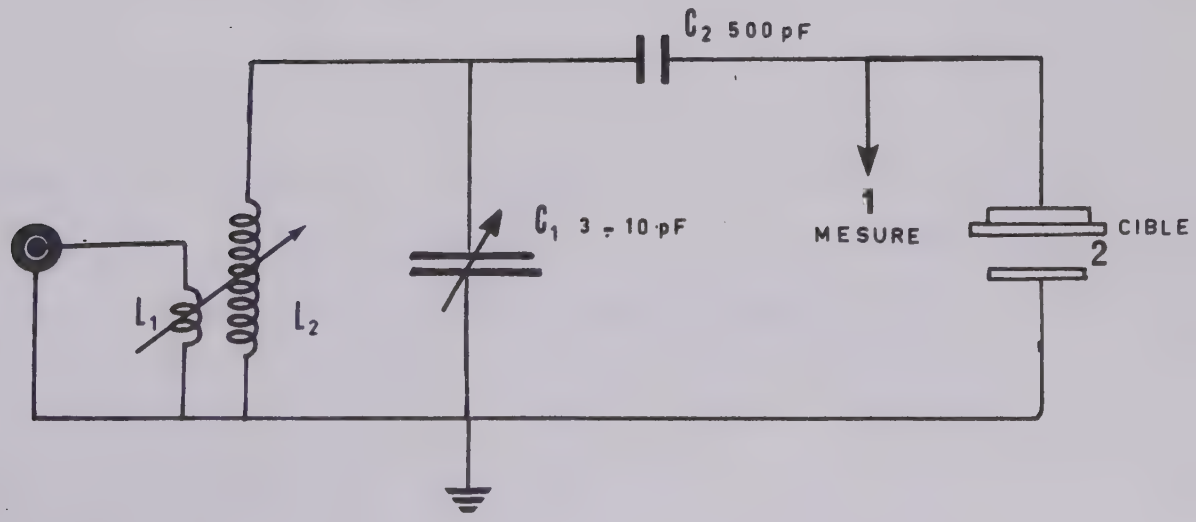
- un doubleur de fréquence utilisant un cristal de référence à 6,78 Mhz

- un amplificateur de tension constitué par une triode 6 A G 7 et une tétrode de puissance 2 E 56

Schéma synoptique



Réseau adapteur



CHAPITRE 2 FIG 5

- un étage adaptateur d'impédance, alimenté par le circuit haute tension de l'amplificateur, relié au circuit de puissance par un réseau correcteur.

- un amplificateur de puissance utilisant deux tubes triodes montés en parallèle.

- un réseau adaptateur de sortie comprenant un circuit d'accord entre le générateur et l'ensemble cible porte-substrat (fig. 5).

La bobine L_1 de deux spires, mobile à l'intérieur de L_1 réalise la variation du coefficient d'induction mutuelle. L'accord entre L_1 et l'ensemble cible porte-substrat est obtenu par le condensateur variable C_1. Une capacité de 500 p F bloque la composante continue pour la pulvérisation des cibles métalliques (10).

3. CONDITIONS EXPERIMENTALES

3. 1. PREPARATION DU SUBSTRAT

Le dépôt est effectué sur la face polie d'un substrat en verre "vycor" ($Si\ O_2$ 96 % $B_2\ O_3$ 4 %), de dimensions 100 x 18 x 3 mm, préalablement nettoyé, dont les propriétés physiques sont rappelées dans le tableau suivant :

Résistivité à 250° C $10^{10}\ \Omega$ x cm

permittivité diélectrique relative 3,8

Facteur de perte	19.10^{-4}
Coefficient de dilatation (25° C)	8.10^{-7} cm /° C
Conductivité thermique (25° C)	0,0035 cal. cm/cm^2 sec
Conductivité thermique (-100° C)	0,0024 cal. cm/cm^2 sec
Température maximum d'utilisation	900° C

Les opérations de nettoyage sont effectuées dans l'ordre suivant :

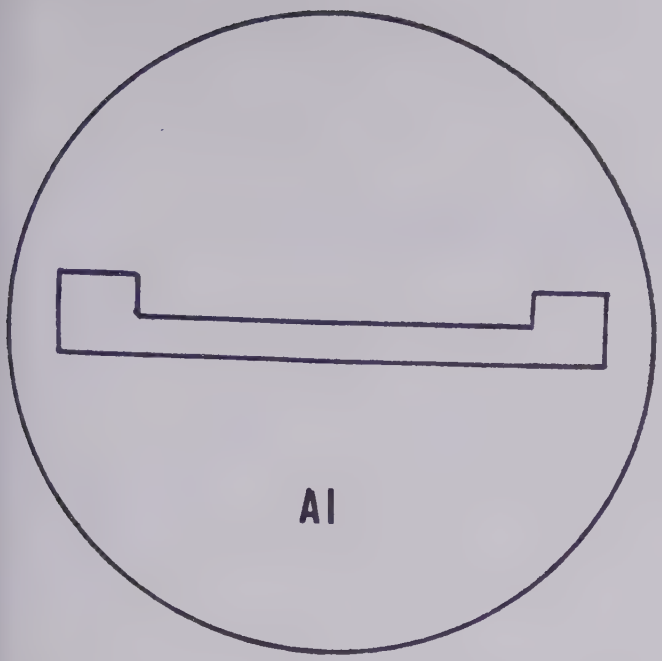
- lavage à l'eau additionnée d'un produit décontaminant
- rinçage à l'eau courante
- rinçage à l'eau désionisée
- rinçage à l'alcool absolu

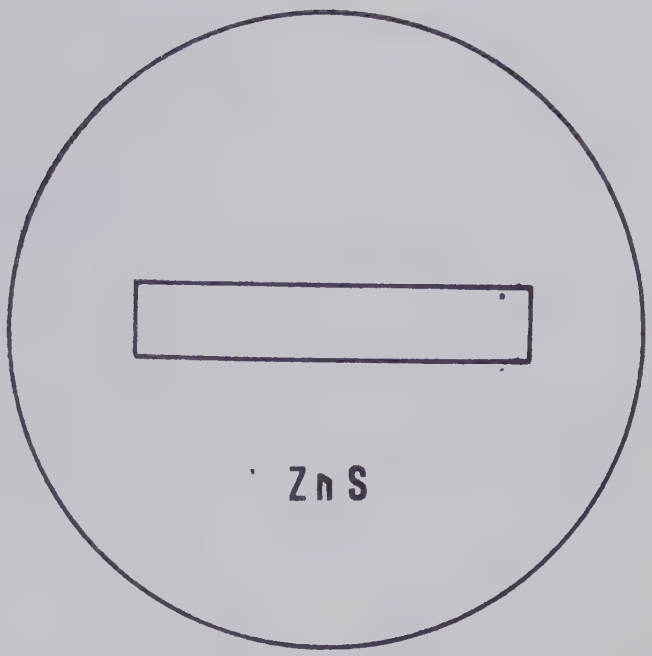
Un dégazage à 250° C sous vide pendant huit heures précéde le dépôt des structures.

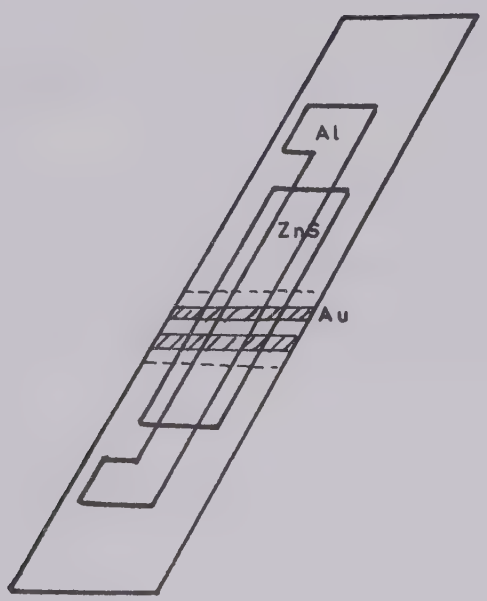
3. 2. TECHNIQUES DE MASQUAGE

Les masques utilisés, représentés sur la figure 6 ont été réalisés par la technique de photogravure sur des plaques en bronze au béryllium d'épaisseur égale à 0,2 mm.

Après avoir réalisé les dépôts d'électrodes de base du diélectrique et des contre-électrodes, on obtient dix condensateurs plans de surface égale à 7,5 mm^2 (précision relative 0,01).







CHAPITRE 2 FIG. 6

3. 3. CONDITIONS DE PULVERISATION

Elles sont rappelées sur la tableau de la figure 7. La puissance haute-fréquence est maintenue à la valeur minimale du générateur (400 W) pour éviter un échauffement des cibles.

Le processus expérimental de dépôt suivant a été adopté :

a) entrée du gaz inerte (Ar) ou d'un mélange de gaz (40 % H_2 S 60 % Ar) dans l'enceinte amenant la pression totale à 5 10^{-3} torr, contrôlée par une jauge à cathode chaude (I M R 110 Balzers).

b) prépulvérisation sur un cache mobile recouvrant le substrat pendant 10 mm.

c) pulvérisation sur le substrat après retour à l'équilibre.

d) arrêt de la pulvérisation et programmation du recuit pendant 12 heures à 250° C.

La composition du mélange réactif intervenant dans la pulvérisation du diélectrique assure, en raison de l'excès d'hydrogène sulfuré, une réaction complète dans le plasma, même s'il se produit des fluctuations de pression partielle inhérentes au système de pompage.

CHAPITRE 2 FIG.7

Cible	Al 99.99 %	Zn 99.97 %
Distance Cathode-Anode	6 cm	6 cm
Pression	Argon 6×10^{-3} Torr	H_2S 4×10^{-3} Torr Ar 6×10^{-3} Torr
Durée de pulvérisation	10 mn	1 t 10 mn
Tension H.F.	5 kV	5 kV

3. 4. EVAPORATION DE LA CONTRE - ELECTRODE

La platine supérieure comporte un passage étanche isolé pour l'alimentation d'un filament de tungstène en basse tension. Un fil d'or de haute pureté (99,999 %) s'évapore thermiquement dès que la température du filament dépasse 600° C.

La contre électrode déposée sur la lame doit avoir une forte épaisseur (2000 Å) pour les études de conduction d'obscurité, et une épaisseur limite de 200 Å pour les études de photo-conduction. Une micro-balance à quartz mesurant la masse déposée sur une surface connue a été utilisée pour étalonner le système d'évaporation thermique (11).

L'ensemble de la structure déposée subit ensuite un recuit de 24 heures.

4. DISPOSITIF EXPERIMENTAL D'ETUDES

Pour étudier l'influence de la température sur les propriétés électriques et photo-électriques, le substrat est maintenu en contact thermique avec un bloc de cuivre dont la température varie entre 77 et 400 K.

L'ensemble est placé dans une enceinte où règne un vide secondaire de 10^{-5} torr.

La liaison électrique est assurée avec l'extérieur par des passages étanches isolés en P.T.F.E.. Un faisceau monochromatique peut être envoyé sur la

lame à travers un hublot en quartz (fig. 8).

Le système de chauffage comporte (12) :

- une résistance en fil de tungstène alimentée en basse tension, logée dans le bloc de cuivre ;

- un dispositif de contrôle de température réalisée à l'aide d'un thermocouple Chromel-Alumel ;

- un dispositif de régulation commandé par le thermocouple, agissant sur la tension d'alimentation de la résistance.

Le refroidissement est effectué par une circulation d'azote liquide dans un tube de cuivre soudé sur le porte-substrat (fig. 9). Un passage de fluide étanche sert à la fois de sortie vers le réservoir d'azote liquide, et de support du bloc de cuivre réduisant ainsi les pertes par conduction.

Le substrat est placé dans une rainure fraisée et recouvert d'une pièce métallique solidaire du bloc de cuivre, laissant apparaître seulement la capacité en cours d'étude. La température superficielle est mesurée à partir d'un thermocouple Chromel Alumel situé sur une lame identique au substrat.

L'ensemble est entouré d'un écran thermique en acier inoxydable dont la température se fixe à une valeur intermédiaire entre celle du bloc d'étude et la température ambiante, réduisant les pertes pour rayonnement.

1 Pompe primaire

2 Pompe secondaire

3 Vanne by-pass

4 Vanne papillon

5 Four d'études

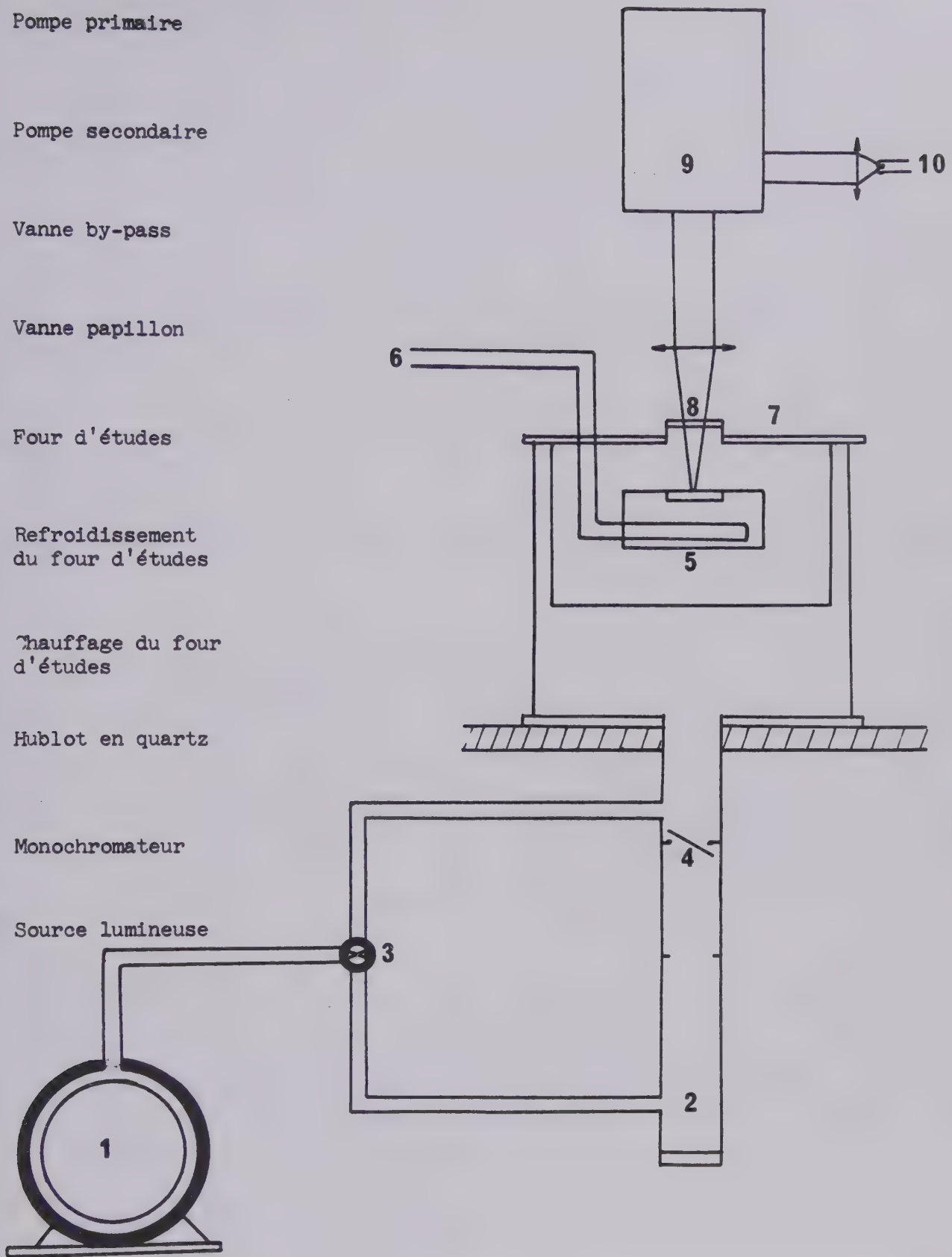
6 Refroidissement du four d'études

7 Chauffage du four d'études

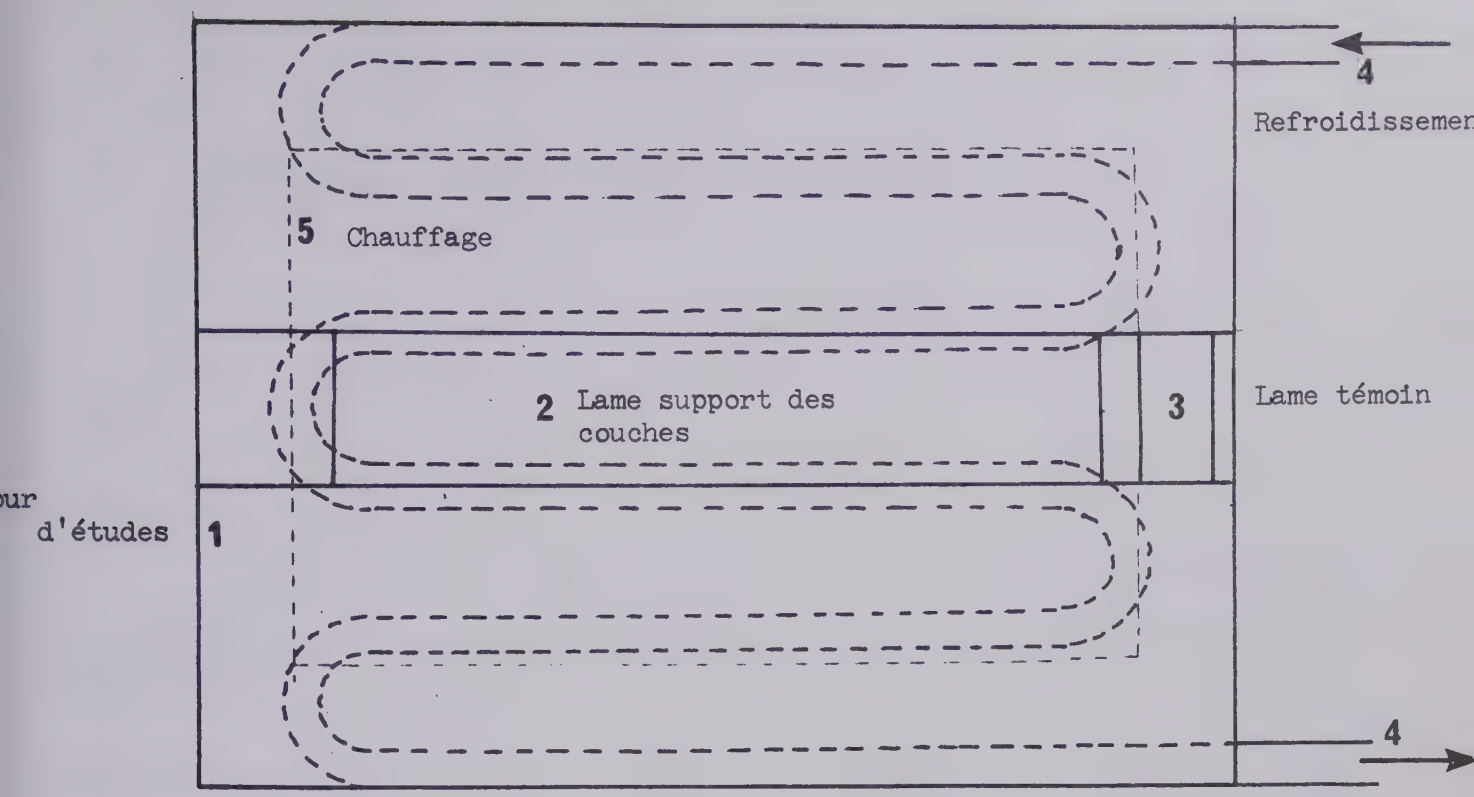
8 Hublot en quartz

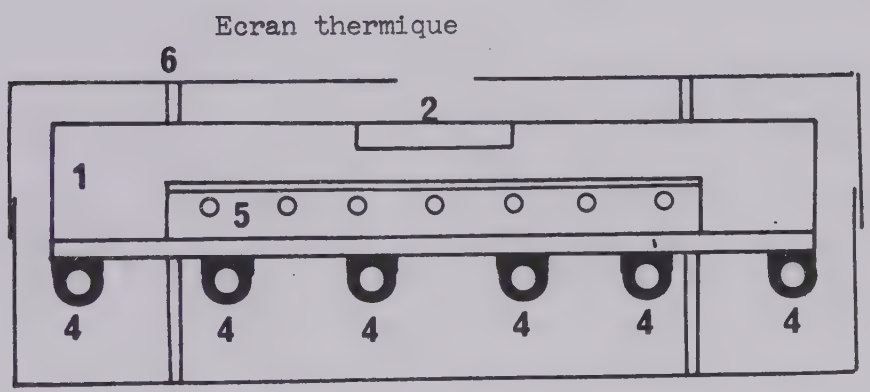
9 Monochromateur

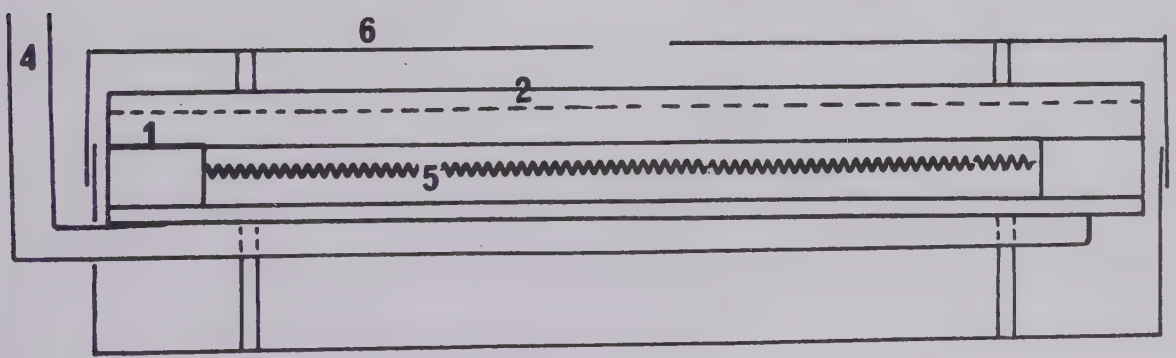
10 Source lumineuse



CHAPITRE 2 FIG.8







CHAPITRE 2 FIG.9

5. IDENTIFICATION DES COUCHES MINCES DEPOSEES

5. 1. ELECTRODE DE BASE

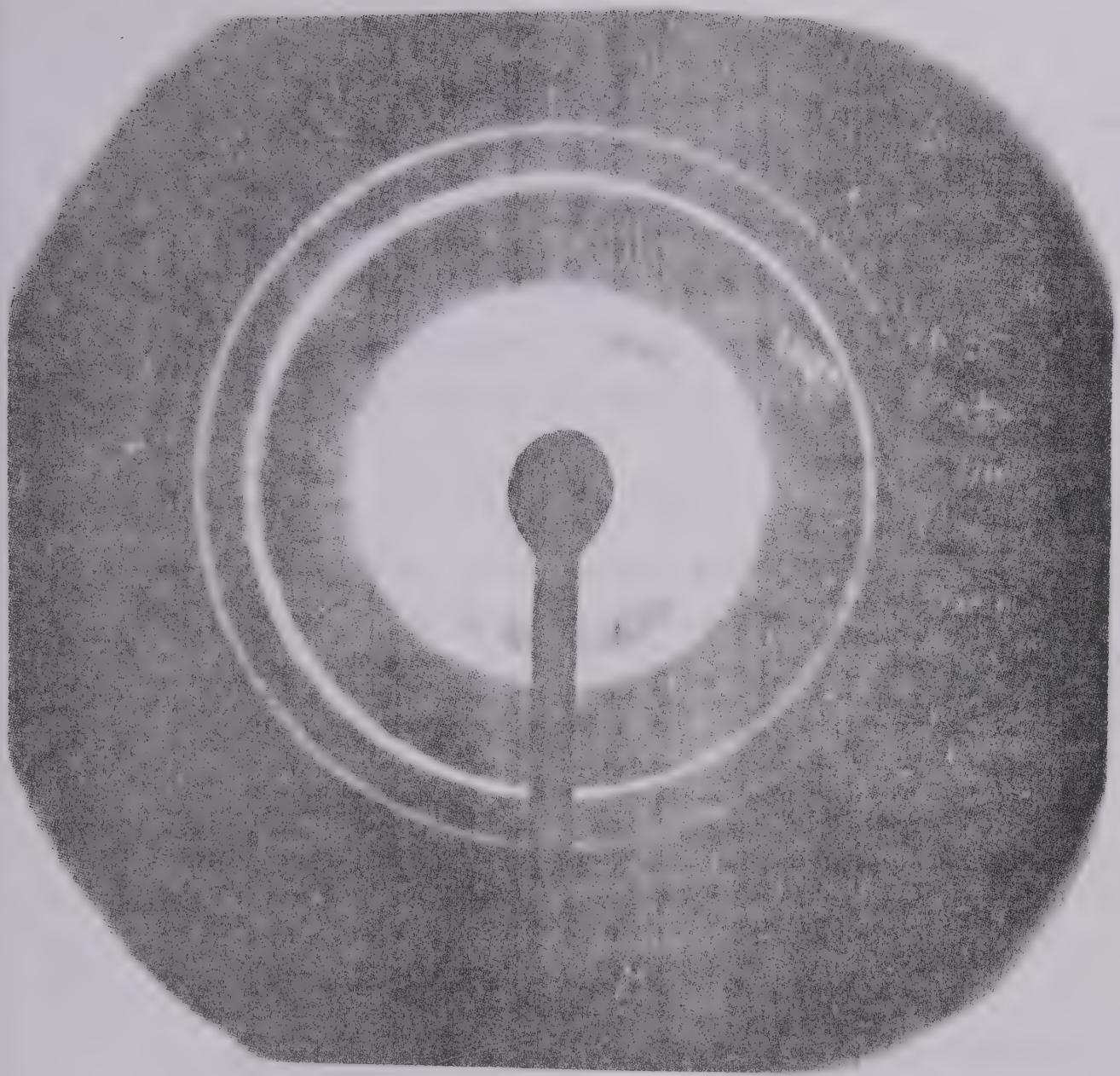
Une analyse de l'électrode d'aluminium par réflexion des rayons X sur la surface montre une structure cristalline de type hexagonal caractéristique du métal massif. La première réflexion donne le paramètre $a = 4,05$ Å de la maille cristalline.

L'étude du profil d'épaisseur par interférométrie (procédé Tolansky) met en évidence une variation locale sur les contours du dépôt, évaluée à 20 Å environ. La diminution de la distance inter électrodes dans la capacité crée une zone préférentielle de claquage qu'on observe expérimentalement (13), mais est trop limitée pour apporter une correction dans les paramètres diélectriques.

5. 2. DIELECTRIQUE

L'étude de la structure du diélectrique a été réalisée par diffraction électronique sur des couches dont l'épaisseur voisine de 500 Å est située dans la gamme d'épaisseur des couches étudiées.

Sur une grille de cuivre recouverte de carbone amorphe, on dépose le diélectrique dans les conditions analogues à la préparation des structures.



CHAPITRE 2 FIG. 10

Le cliché de diffraction (fig. 10) est composé d'anneaux correspondant à une structure désordonnée, dont la taille des grains évaluée à partir de la largeur des anneaux de diffraction et d'une étude au microscope électronique est d'environ 50 Å . Les premiers anneaux du cliché montrent que ces "grains" ont une structure cubique et correspondent aux plans (111) (220) (311) de la sphalérite ; la structure hexagonale n'apparaît dans aucun cliché.

Ces résultats sont en accord avec d'autres études (14) effectuées sur des couches minces de sulfure de zinc obtenues par pulvérisation réactive. En effet, nous opérons toujours avec un excès d'hydrogène sulfuré de façon à éviter la présence d'atomes de zinc ; dans ce cas, c'est bien la structure cubique type blende qui est obtenue (14).

5. 3. MESURE DES EPAISSEURS

L'épaisseur du diélectrique séparant les deux électrodes Aluminium et Or est estimée à partir de 3 méthodes de mesures dont les critères de définition de l'épaisseur sont différents. La confrontation entre les trois lois de variation apporte les données nécessaires à l'élaboration du modèle de croissance.

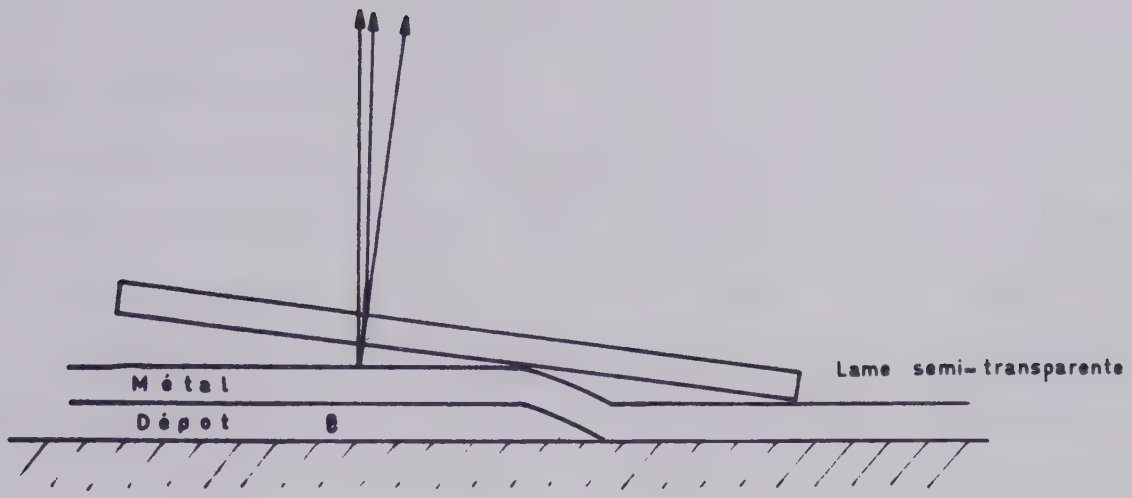
On mesure séparément :

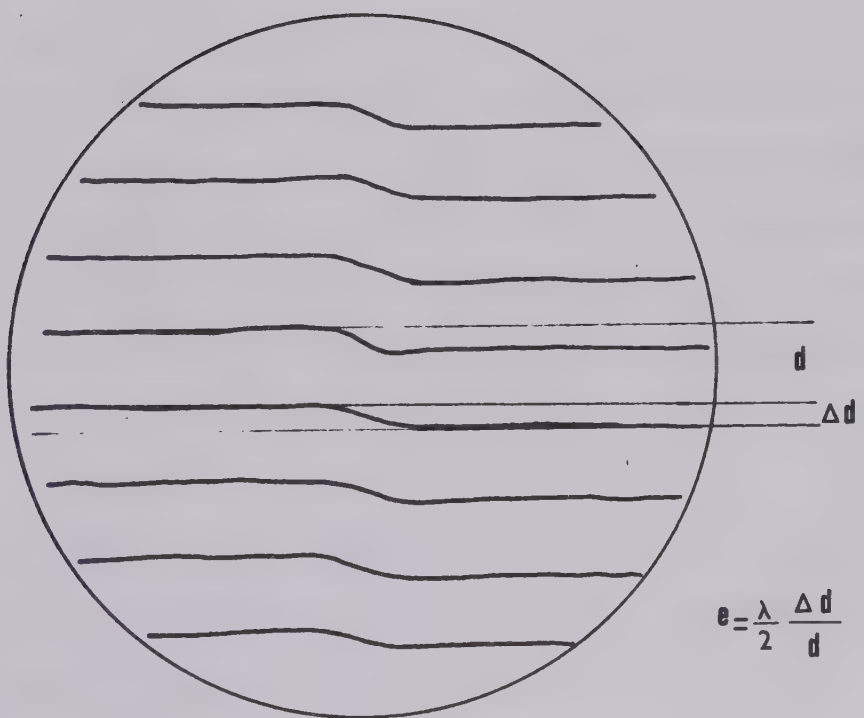
- la masse déposée sur une surface connue en fonction du temps de pulvérisation ;

- l'épaisseur diélectrique déduite de la mesure de capacité

$$d = \frac{\varepsilon_r \, \varepsilon_o \, S}{C}$$

- l'épaisseur géométrique par interférométrie suivant le procédé Tolansky (15) (fig.11)





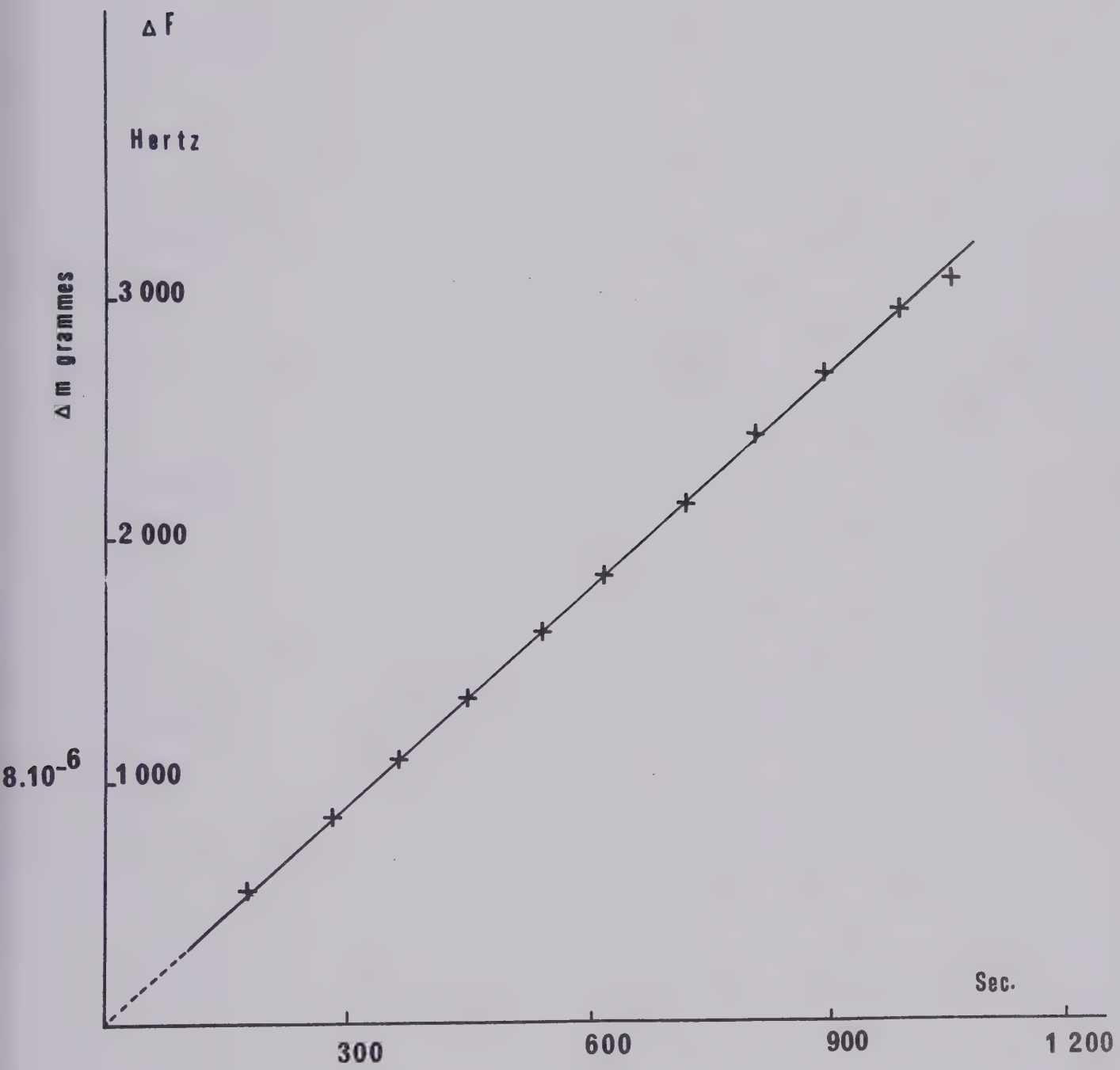
CHAPITRE 2 FIG.II

CHAPITRE 2 FIG.II

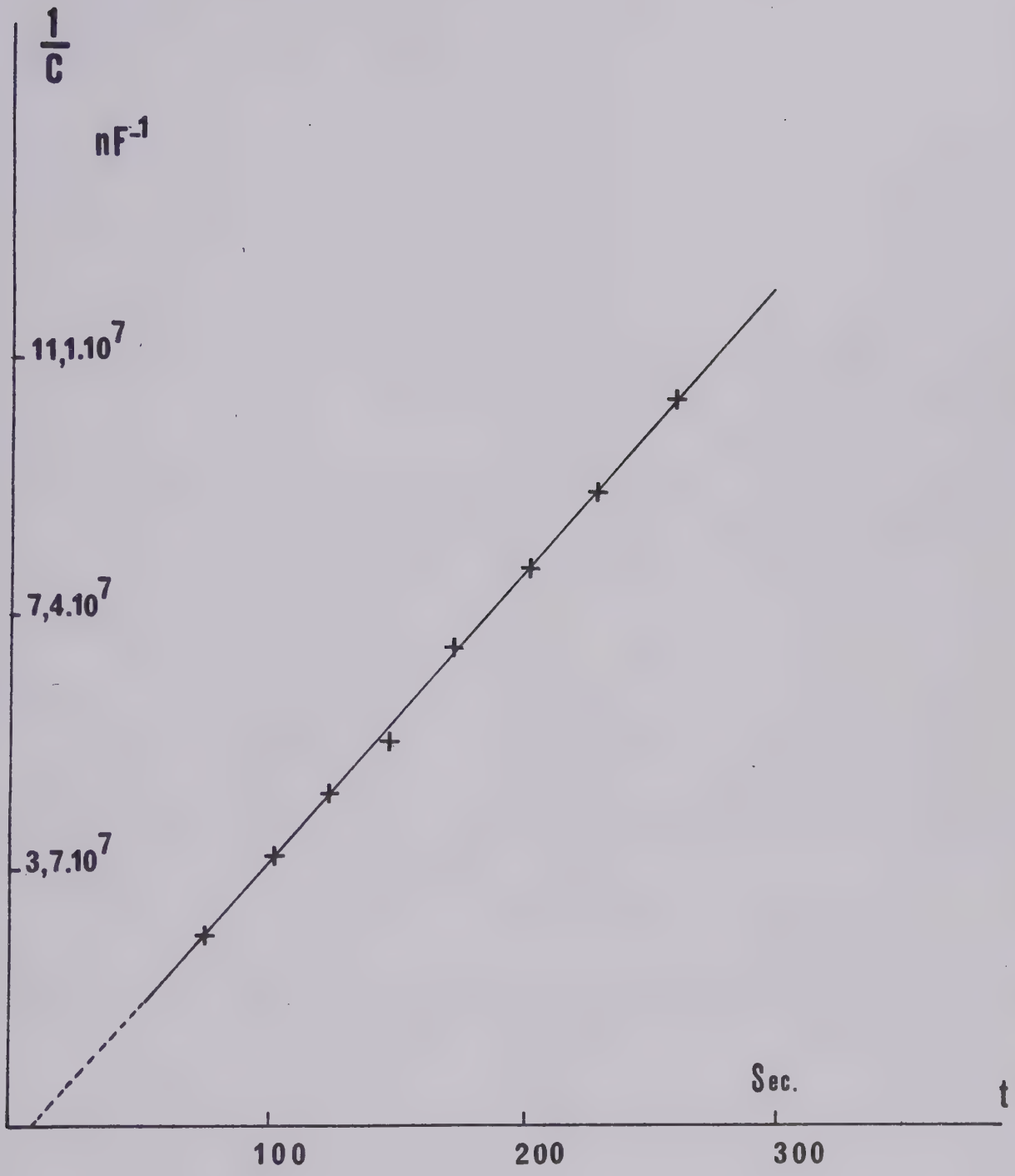
La figure 12 représente la variation de la masse déposée en fonction du temps de pulvérisation. La courbe est étalonnée en épaisseur en prenant une masse volumique égale à celle du ZnS massif. La variation linéaire de Δm avec t indique un taux de pulvérisation constant jusqu'à vingt minutes de pulvérisation. Les précautions habituelles pour cette mesure ont été prises, c'est-à-dire : cathode refroidie, quartz vibrant maintenu à température constante en contact thermique avec le porte substrat. On peut noter que la mesure d'épaisseur par quartz vibrant est bien adapté aux dépôts pulvérisés, à condition de procéder aux mesures de variations de fréquence lorsque l'expérience est arrêtée. Aucune mesure n'est possible pendant la phase de condensation, contrairement aux dépôts évaporés thermiquement (16).

La figure 13 représente la variation de $\frac{1}{C}$ en fonction du temps de pulvérisation. La capacité est mesurée à 1000 Hz dans les conditions qui seront précisées au paragraphe traitant des mesures diélectriques. La droite obtenue passe par le point $\frac{1}{C} = 0$ et $t = 10$ s. Cette durée correspond expérimentalement au temps de stabilisation de la décharge lumineuse. La linéarité de l'épaisseur "diélectrique" avec le temps de pulvérisation est en cohérence avec les résultats précédents (fig.12) et semble indiquer une croissance homogène du diélectrique.

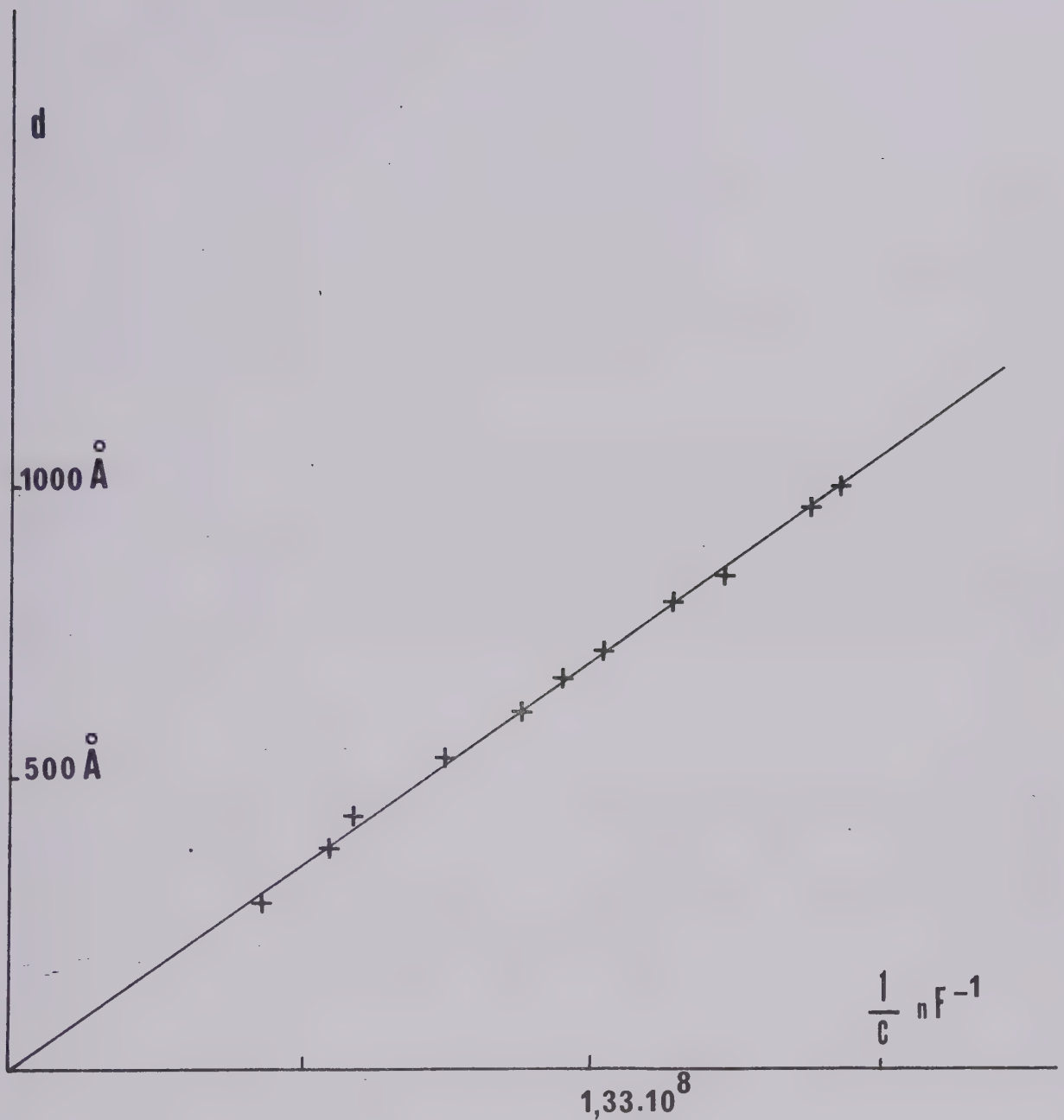
Enfin, la figure 14, représentant l'épaisseur géométrique mesurée optiquement permet de relier les deux lois précédentes : l'épaisseur géométrique d est une fonction linéaire de l'épaisseur diélectrique déduite de $\frac{1}{C}$. La pente de la droite donne pour ε_r la valeur correspondant au sulfure de zinc massif. (17)



CHAPITRE 2 FIG.I2



CHAPITRE 2 FIG.I3



CHAPITRE 2 FIG.I4

Différents auteurs (18) (19) ont procédé à des mesures de la permittivité diélectrique relative ε_r de couches minces de ZnS. Chopra, observe une décroissance rapide de ε_r pour des épaisseurs inférieures à 200 Å qu'il attribue à la présence de défauts cristallins traduisant une couche poreuse. Erickson, observe une dispersion de ε_r qu'il attribue à des défauts de surface des électrodes. La constance de la valeur de ε_r nous conduit à postuler une bonne planéité de l'électrode de base.

Malgré la faible épaisseur du diélectrique, les résultats précédents montrent la bonne homogénéité de croissance des couches, assez proche de celle du ZnS massif, résultat confirmé par la structure cristalline et observé également par Goldstein et Wigginton (20) sur des capacités d'oxydes d'Yttrium en couches minces.

Nous ne rencontrons pas les phénomènes, parfois observés avec des couches pulvérisées à partir d'une tension continue, tels que l'hyperdensité et les fluctuations dimensionnelles périodiques de la permittivité, avec une période de plusieurs centaines d'Angströms (21)

6. PROCEDES DE STABILISATION PAR RECUIT

L'étude des procédés de stabilisation par recuit définit les processus permettant d'atteindre la totale réversibilité souhaitée des paramètres diélectriques et des caractéristiques de conduction.

Les travaux effectués sur des couches minces de zinc pulvérisé (22) ont permis de définir ces processus pour des dépôts métalliques ; ainsi que les conditions expérimentales adaptées au dépôt de multicouches.

Le recuit, provoque une restructuration mécanique améliorant la disposition des sites de germination. La désorganisation spontanée qui s'opère au cours de la croissance des nouvelles couches, est ainsi beaucoup plus réduite que celle que produit la croissance d'une couche unique au cours de la pulvérisation. Ces conclusions sont fondamentales pour le dépôt de diélectriques en films très minces, car c'est principalement de l'état de surface de l'électrode de base que dépend la qualité des paramètres diélectriques en fonction des traitements ultérieurs.

CHAPITRE 3 PROPRIETES DIELECTRIQUES

1. INTRODUCTION

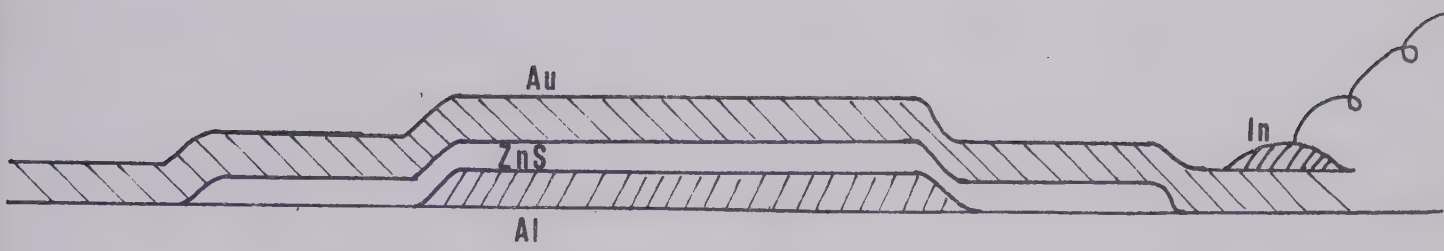
Si on se réfère au modèle de bande idéal adopté pour représenter la structure "sandwich", une couche de diélectrique d'épaisseur géométrique d constitue un condensateur plan de capacité $C = \frac{\varepsilon_r \varepsilon_o S}{d}$; lorsque le diagramme de bande présente des perturbations aux interfaces, une charge d'espace peut exister dans le diélectrique, et la relation entre la capacité et l'épaisseur d n'est plus respectée. La connaissance des paramètres diélectriques d'une structure Métal - Isolant - Métal permet d'établir les relations entre le champ électrique externe appliqué entre les électrodes, et le champ électrique interne aux interfaces électrode-diélectrique. Les éventuels effets d'interface se traduisent par l'introduction d'une épaisseur "électrique" du diélectrique différente de l'épaisseur géométrique. Rappelons que la polarisation en volume du diélectrique modifie la permittivité et conduit à introduire une permittivité relative ε_r qui peut être complexe lorsque le champ appliqué est sinusoïdal.

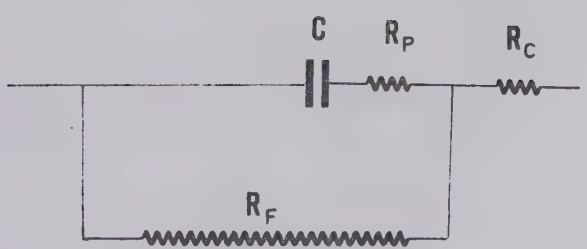
Avant une étude systématique des caractéristiques de conduction, nous nous sommes particulièrement attachés à définir l'évolution exacte des paramètres de la structure en fonction du temps et des traitements thermiques ou électriques appliqués afin d'assurer une bonne reproductibilité des caractéristiques.

2. DEFINITION DES PARAMETRES DIELECTRIQUES

La mesure de l'impédance complexe d'un condensateur lorsque la tension appliquée est sinusoïdale définit une partie réelle résistive et une partie imaginaire réactive.

Le dipôle électrique représentant les structures étudiées comprend les éléments représentés sur le schéma de la figure (1)





CHAPITRE 3 FIG.I

$C = \dfrac{\varepsilon_r \ \varepsilon_o \ S}{d}$ est la capacité

R_F est la résistance de fuite due à la conduction

R_p est la résistance de pertes qui traduit les pertes actives dues aux phénomènes de relaxation.

R_c est la somme des résistances de contact.
(Résistances des films métalliques et des liaisons électriques)

La mesure du courant de fuite I_F sous tension continue V conduit à l'équation $V = (R_F + R_C)\ I_F \simeq R_F\ I_F$

La résistance de pertes R_p est définie à partir de l'angle de pertes δ introduit par la relaxation dipolaire

$$tg\ \delta = R_p\ C\ \omega$$

L'impédance Z du dipôle vaut

$$Z = R_C + \frac{1}{\frac{1}{R_F} + \frac{1}{R_p + \frac{1}{jc\omega}}} = R_C + \frac{R_F\left(R_p + \frac{1}{jc\omega}\right)}{R_F + R_p + \frac{1}{jc\ \omega}}$$

$$Z = R_C + \frac{R_F\ (1 + j\ R_p\ C\ \omega\ )}{1 + j\ C\ \omega\ (R_p + R_F)}$$

En remarquant que R_F est très supérieur à R_p on obtient

$$Z = R_C + \frac{R_F\ (1 + j\ R_p\ C\ \omega\ )}{1 + j\ R_F\ C\omega}$$

La partie réelle de Z : R (Z) vaut :

$$R(Z) = R_C + R_F \frac{(1 + R_p R_F C^2 \omega^2)}{1 + (R_F C\omega)^2}$$

et la partie imaginaire I (Z)

$$I(Z) = \frac{R_F}{1 + (R_F C\omega)^2} \cdot (j C\omega)(R_p - R_F) = - \frac{j C\omega R_F^2}{1 + (R_F C\omega)^2}$$

Soit :

$$R(Z) = R_C + R_P \frac{1 + \frac{1}{R_p R_f C^2 \omega^2}}{1 + \frac{1}{R_F^2 C^2 \omega^2}}$$

$$I(Z) = \frac{1}{j C\omega \left(1 + \frac{1}{R_F^2 C^2 \omega^2}\right)}$$

Le dipôle est équivalent à une capacité $C' = C \left(1 + \frac{1}{R_F^2 C^2 \omega^2}\right)$

et une résistance série R_S

$$R_S = R_C + R_p \frac{1 + \frac{1}{R_p R_F C^2 \omega^2}}{1 + \frac{1}{R_F^2 C^2 \omega^2}}$$

Ces expressions montrent que les valeurs de C et R_p sont difficiles à calculer à partir des valeurs mesurées C' et R_S . Néanmoins, les valeurs expérimentales sont telles qu'il est possible d'apporter des simplifications légitimes en bonne cohérence avec l'incertitude relative des mesures (1 %)

Si on appelle $\tau = R_F C$ la constante de temps de la capacité, observée en régime continu on obtient

$$C' = C \left(1 + \frac{1}{\omega^2 \tau^2}\right)$$

$$R_S = R_C + R_p \frac{1 + \frac{1}{tg\,\delta\ \omega\ \tau}}{1 + \frac{1}{\omega^2 \tau^2}}$$

τ est toujours supérieur à une seconde, et si ω est supérieur à 628 rd/s , on peut écrire avec une erreur relative inférieure à 10^{-6} ,

$$C' = C$$

$$R_S = R_C + R_p \left(1 + \frac{1}{tg\ \delta\ \omega\tau}\right)$$

Notons que si l'égalité $C' = C$ est réalisée pour toutes les mesures effectuées, l'approximation $R_S = R_C + R_p$ ne peut être maintenue que dans la mesure où $tg\ \delta\omega\tau >> 1$. ($tg\ \delta < 10^{-2}$)

Dans le cas général :

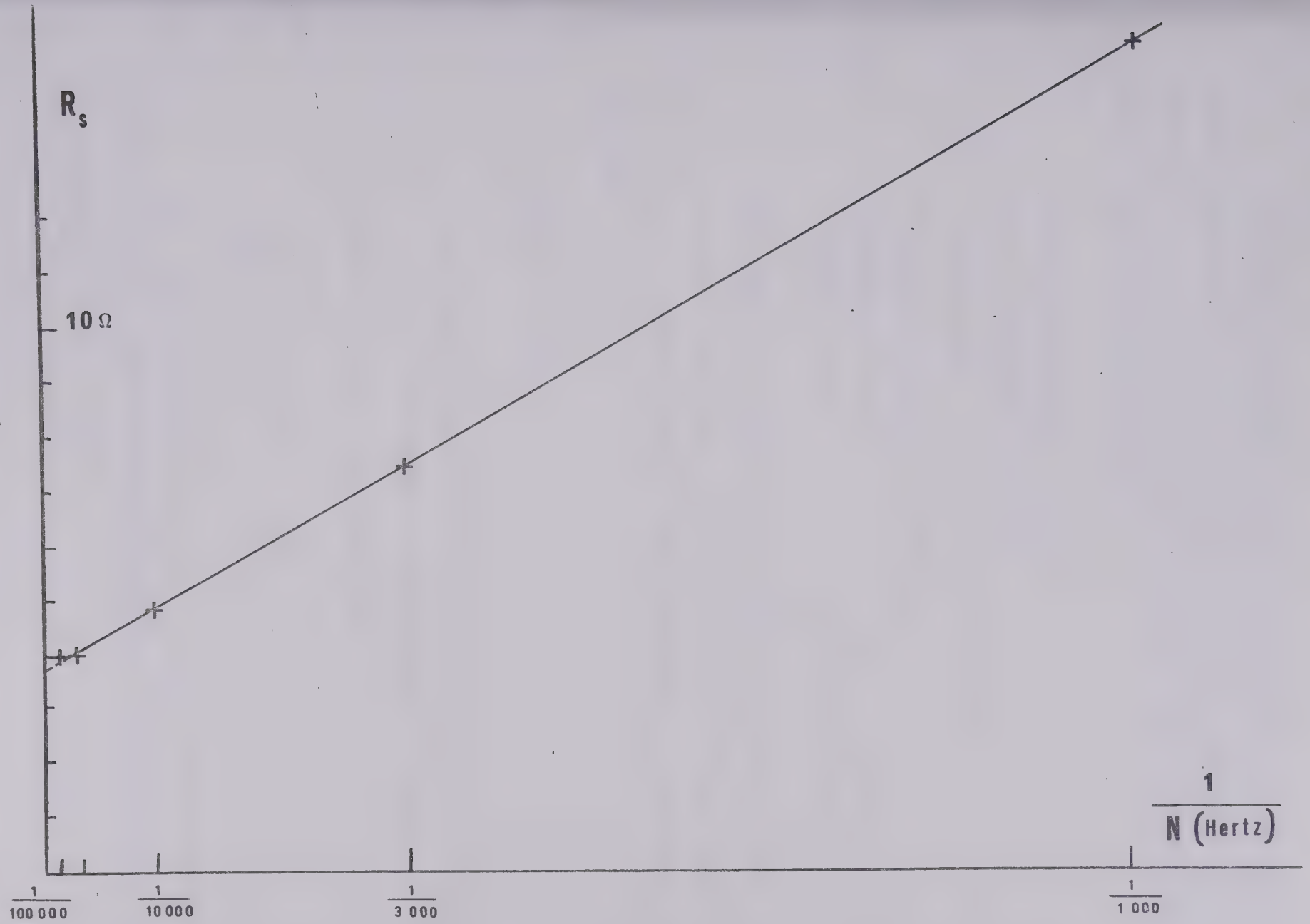
$$R_p \left(1 + \frac{1}{tg\,\delta\omega\tau}\right) = R_S - R_C$$

et comme $R_p = \frac{tg\ \delta}{C\ \omega}$

$$tg\delta = (R_S - R_C)\, C\omega - \frac{1}{\omega\ \tau}$$

La valeur de R_C est obtenue en extrapolant la courbe $R_S = f\left(\frac{1}{\omega}\right)$ pour les fréquences élevées (fig. 2), la valeur expérimentale de $tg\,\delta$ est déduite de la valeur de la résistance série.

CHAPITRE 3 FIG.2



La mesure des paramètres C et R_S est effectuée à l'aide d'un pont de mesure (Metrix IX 307 A) dont les caractéristiques sont rappelées dans le tableau suivant, et, pour quelques mesures à fréquence plus élevée à l'aide d'un impedancemêtre (Hewlett - Packard 4 300 A).

Pont de mesure Metrix	IX 307 A
Tension alternative appliquée sur la structure	de 0,10 à 1 V efficace
Polarisation continue superposée	de - 5 à + 5 V
Fréquences internes	0,1 - 1 - 10 kHz
Fréquence externe	de 0,1 - à - 40 kHz

Les capacités étudiées ont des valeurs comprises entre 10 et 100

Lorsque la mesure est effectuée avec une polarisation continue, la résistance de fuite R_F mesurée sous 0,1 V est remplacée par la valeur de la résistance dynamique.

$$\frac{1}{R_{Fd}} = \frac{dI}{dV}$$

La cinétique de conduction, définie au chapitre 4 est de la forme $I = I_o \exp \alpha (V)^{1/2}$ si le champ appliqué est supérieur à 10^5 V/cm.

La résistance R_{Fd} a pour expression

$$\frac{1}{R_F d} = \frac{I_o \alpha}{2 (V)^{1/2}} \exp \alpha (V)^{1/2}$$

Les valeurs expérimentales obtenues restent compatibles avec l'approximation $R_F C \omega >> 1$, introduite dans le calcul de C, mais conduisent à apporter une correction au calcul de tg δ

3. RESULTATS EXPERIMENTAUX

3. 1. TESTS PRELIMINAIRES

Après recuit du dépôt sous vide selon le processus défini au chapitre 1, nous procédons sous vide à la température ambiante à la mesure des 2 paramètres C, R_S et à la mesure du courant de fuite sous une tension continue de ± 0,1 V .

Ces mesures préliminaires nous permettent d'opérer un classement parmi des composants en fonction de leurs qualités diélectriques. Le tableau (fig.3) représente un des résultats obtenu pour une épaisseur diélectrique de 670 Å .

A partir des différentes séries de mesures nous pouvons avancer les constatations statistiques suivantes :

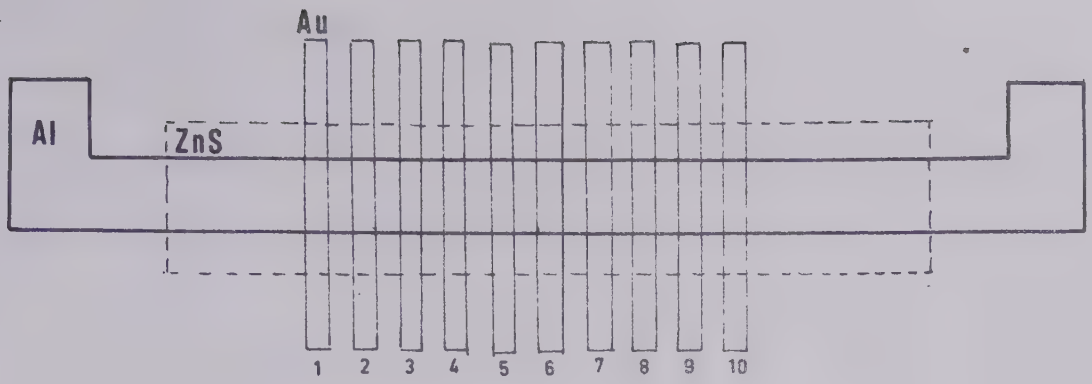
- certaines structures présentent un courant de fuite élevé (supérieur à 10^{-6}A) et une capacité mal définie. Ce phénomène peut être attribué à des défauts dûs à des poussières résiduelles de l'enceinte dans la structure du condensateur plan.

- les autres ensembles de structures ne présentent pas de dispersion dans les valeurs de C , R_F et R_S , nous en déduisons en particulier, que l'épaisseur du diélectrique est constante sur toute la surface utile du dépôt (25 mm à partir du centre du substrat).

3. 2. EVOLUTION DES CARACTERISTIQUES - PROCESSUS DE STABILISATION -

Nous avons observé pour les structures étudiées deux types d'évolution des caractéristiques :

- l'évolution spontanée, sans champ électrique appliqué et sans traitement thermique ;



	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
I V=0,1V	I5 µA	300 nA	8 nA	8 nA	7 nA	6 µA	2 µA	300 nA	6 nA	7 nA
C		25 nF	25 nF	29 nF	26 nF			28 nF	26 nF	27 nF
R_S		2I Ω	20 Ω	20 Ω	20 Ω			22 Ω	20 Ω	20 Ω

CHAPITRE 3 FIG.3

C_0(nF)	E(V)	C(nF)	C(nF) $T_0 + 100°C$	C(nF) $T_0 - 170°C$
38	0,5	38,2	38,3	37,6
36	0,7	37	36,4	35,6
26,8	0,7	26,8	27	26,3
18,8	1	19	19,1	18,6
10,8	2	10,9	11	10,5

CHAPITRE 3 FIG.4

- l'évolution thermique, avec ou sans champ électrique appliqué.

Quel que soit le type d'évolution, la capacité C mesurée à 1000 Hz reste constante ce qui exclut, pendant la stabilisation, des modifications dimensionnelles ou des migrations ioniques aux interfaces (1), et confirme les hypothèses avancées pour la pulvérisation fractionnée de films résistants (2).

L'évolution spontanée produit une évolution lente de la résistance de fuite sans affecter l'angle de perte diélectrique défini au paragraphe 2, l'étude quantitative de cette évolution et la cinétique de conduction est présentée au chapitre suivant.

Nous avons alors recherché la méthode la mieux adaptée pour parvenir à une structure présentant des caractéristiques stables dans le temps, en utilisant simultanément un traitement thermique et l'application d'un champ électrique selon les quatre processus définis comme suit :

Processus A : à la température ambiante

A - 1 avec champ électrique faible correspondant à la conduction ohmique (E inférieur à 10^5 V/cm)

A - 2 avec champ électrique élevé (E compris entre 10^5 et 10^6 V/cm)

Processus B : variations cycliques de température de 25 à 125° C

B - 1 champ électrique inférieur à 10^5 V/cm

B - 2 champ électrique élevé compris entre 10^5 et 10^6 V/cm

Chaque processus conduit à des valeurs finales de la capacité C et de la tangente de l'angle de perte tgδ , identiques aux valeurs initiales, mais à des valeurs finales de la résistance de fuite R_F distinctes qui peuvent être classées dans l'ordre suivant :

$$R_F\,(A1) < R_F\,(A2) < R_F\,(B1) < R_F\,(B2)$$

Les valeurs de R_F (A1) et R_F (A2) assez proches se situent dans un rapport compris entre 1 et 1,5 , ce que l'on retrouve aussi pour les valeurs de R_F (B1) et R_F(B2). Par contre les valeurs de R_F(B1) et R_F(B2) sont environ 5 fois plus élevées que les valeurs correspondantes aux processus A.

Ces résultats suggèrent une stabilisation de la résistance de fuite ayant pour origine une migration de particules chargées, activées thermiquement. Des observations semblables ont été opérées sur du sulfure de zinc évaporé thermiquement (3) ; les auteurs postulent une migration d'ions zinc dans le réseau de sulfure pour expliquer la variation de conductivité. Bien que le rayon atomique du zinc soit inférieur à celui du soufre (Z : 0,74 Å S : 1,84 Å), le procédé d'obtention du diélectrique (pulvérisation dans un excès d'hydrogène sulfuré) suggère plutôt la présence d'ions soufre, en cohérence avec la structure cristalline (4) et les phénomènes de conduction (5).

La stabilisation des structures est effectuée par la suite selon le processus défini en B.2. Après deux cycles de variations thermiques de 100° d'amplitude et de douze heures de durée, nous procédons à l'étude des variations réversibles des paramètres C et R_S en fonction des grandeurs physiques appliquées.

3. 3. ETUDE DES PARAMETRES DIELECTRIQUES

Les résultats présentés ci-dessous sont obtenus avec un écart statistique ne dépassant pas 2 %.

3. 3. 1. VARIATION DE C et R_S EN FONCTION DE LA TENSION CONTINUE APPLIQUEE

Le tableau de la figure 4 représente quelques variations de la capacité C lorsqu'on applique une tension continue U superposée au champ alternatif V

de mesure, mais limitée au $\frac{2}{3}$ de la tension de claquage. Quelles que soient les conditions expérimentales de température ou d'éclairement (Cf : effets photoélectriques) le rapport $\frac{C - C_o}{C_o}$ définissant les variations relatives de la capacité à partir de sa valeur C_o en champ continu nul reste inférieur à 0,01 ; le calcul de tg δ effectué à partir de R_S et R_F, montre que cette valeur est constante quelle que soit la tension appliquée.

3. 3. 2. VARIATION DE C et tg δ en fonction de la fréquence

La figure 5 représente les courbes $\varepsilon' = f(\omega)$ $\varepsilon'' = f(\omega)$; ces deux grandeurs étant définies à partir de la valeur réelle de ε_r et de $tg\delta$

$$\varepsilon' - j\ \varepsilon'' = \frac{\varepsilon_r}{1 + tg\ \delta} = \varepsilon_r\ \frac{(1 - j\ tg\delta)}{1 + tg^2\ \delta}$$

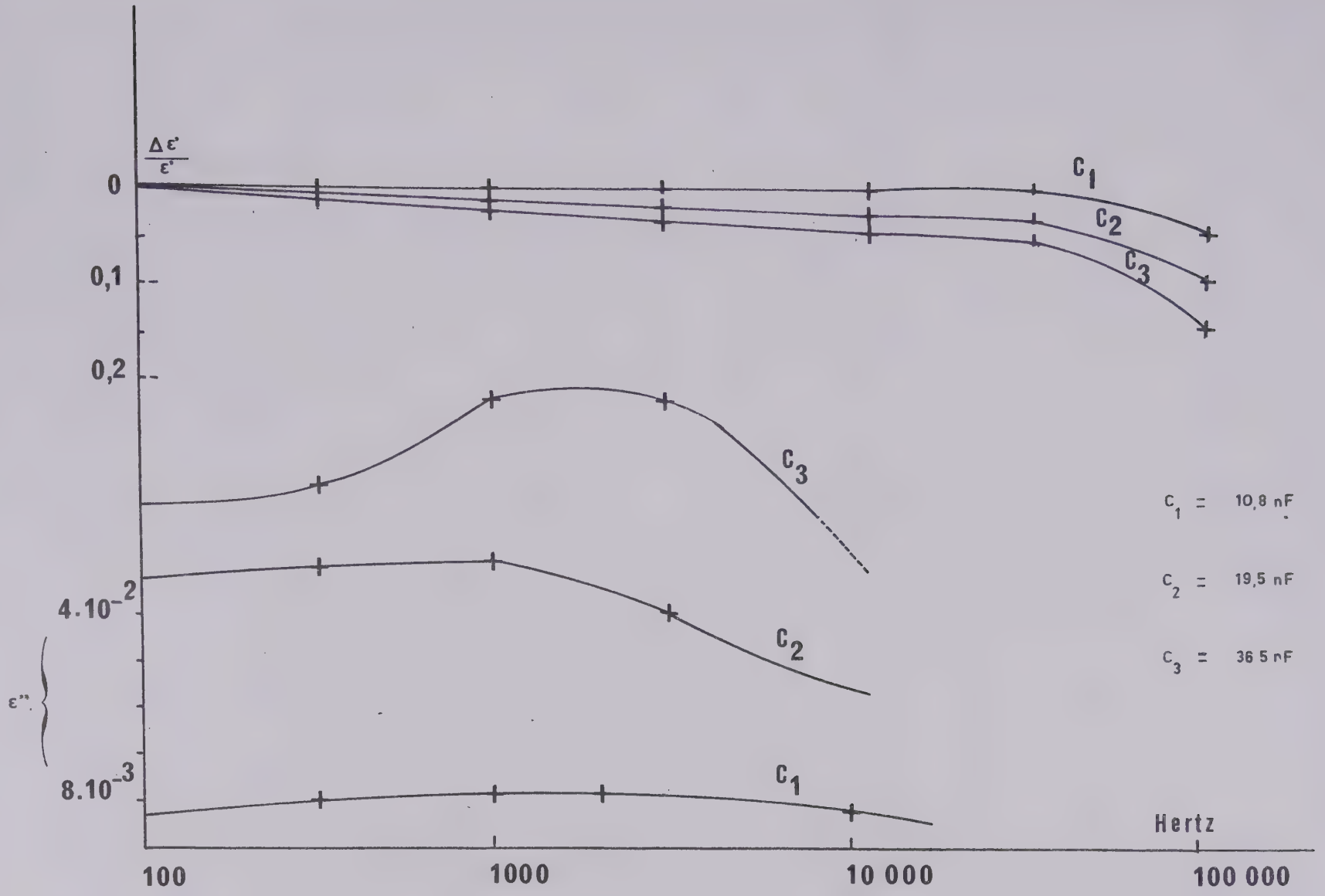
$$\varepsilon' \simeq \varepsilon_r \qquad \varepsilon'' = \varepsilon_r tg\ \delta$$

La partie réelle et la partie imaginaire de la permittivité restent pratiquement constantes jusqu'à 30 kHz pour les épaisseurs supérieures à 500 Å. Lorsque l'épaisseur diminue, on observe des variations plus importantes de ε' et ε'' ainsi que l'apparition d'un maximum prononcé de ε'' entre 1 et 10 kHz, traduisant un phénomène spécifique aux faibles épaisseurs.

Les valeurs de ε' et ε'' sont proches de celles du ZnS massif pour les fortes épaisseurs (supérieures à 500 Å) (6).

3. 3. 3. Variation de C et R_S en fonction de la température

Ces variations sont représentées sur le tableau de la figure 4. Le coefficient de température défini par $\gamma_c = \frac{1}{C}\ \frac{dC}{dT}$ reste trop faible (de l'or-



CHAPITRE 2 FIG.5

dre de 10^{-4}) pour permettre d'en tirer des conclusions significatives. Néanmoins, on peut remarquer, que la valeur théorique de γ_C, utilisée pour la plupart des diélectriques (7), qui s'exprime par la relation

$$\gamma_C = \frac{(\varepsilon - 1)(\varepsilon + 2)}{\varepsilon}\left(\frac{1}{3\alpha}\left(\frac{\partial \alpha}{\partial T}\right) - \alpha_1\right) + \alpha_1 + 0{,}05\ \mathrm{tg}\,\delta$$

où ε est la permittivité, α la polarisibilité α_1 le coefficient linéaire de dilation ($\simeq 10^{-5}\ °C^{-1}$)

ou encore $\gamma_C = 8{,}7.\left(\frac{1}{3\alpha}\right)\left(\frac{\partial \alpha}{\partial T}_P - \alpha_1\right) + \alpha_1 + 0{,}05\ \mathrm{tg}\,\delta$

conduit à admettre une contribution prédominante du facteur $\frac{1}{\alpha}\left(\frac{\partial \alpha}{\partial T}_P\right)$ dans γ_C, compte tenu de l'ordre de grandeur des autres facteurs, ce qui implique que le volume du diélectrique soit le siège de modulations thermiques extrinsèques notables du coefficient de température de la capacité.

4. ESSAI D'INTERPRETATION

4. 1. EFFETS D'INTERFACE METAL - ISOLANT

La variation de la capacité des films minces, observée sans polarisation continue a pour origine, si on exclut tout phénomène de volume un phénomène d'interface causé par une modification apparente de l'épaisseur d du diélectrique lorsqu'apparaît une zone de charge d'espace près des électrodes (8).

L'invariance de l'impédance complexe Z du dipôle pendant la stabilisation thermique et après stabilisation en fonction de la tension appliquée appelle les deux remarques suivantes :

- Aucune variation irréversible de capacité n'est observée pendant le recuit, excluant les migrations ioniques aux interfaces métal - isolant telles qu'elles apparaissent dans des structures obtenues par oxydation thermique de l'électrode de base (1) ;

- Les faibles variations réversibles de capacité des structures stabilisées impliquent que les éventuelles zones de raccordement aux interfaces AL/ZnS et ZnS/Au n'introduisent aucune distorsion notable des bandes au-delà d'une distance d'une dizaine d'Angströms.

4. 2. PHENOMENES DIMENSIONNELS

Si les paramètres diélectriques des structures dont l'épaisseur est supérieure à 500 Å sont comparables aux valeurs du sulfure de zinc massif, l'apparition d'un maximum de la permittivité ε'' pour les faibles épaisseurs suggère l'existence de deux couches de diélectrique dont la première correspond à la première phase du dépôt du sulfure sur l'électrode métallique de base.

Si on appelle : d_1 , l'épaisseur de la première couche, d_2 l'épaisseur de la seconde, la permittivité complexe d'une couche d'épaisseur d supérieure à d_1 est donnée par :

$$\frac{1}{\varepsilon} = \frac{d_1}{d_1 + d_2} \cdot \frac{1}{\varepsilon_1} + \frac{d_2}{d_1 + d_2} \cdot \frac{1}{\varepsilon_2}$$

Si $d_1 >> d_2$ $\frac{1}{\varepsilon} \simeq \frac{1}{\varepsilon_1}$, les paramètres diélectriques sont pratiquement ceux de la 1re zone. Si $d_1 << d_2$ $\frac{1}{\varepsilon} \to \frac{1}{\varepsilon_2}$, les paramètres diélectriques, dont les valeurs expérimentales sont proches du ZnS massif sont ceux de la 2e zone.

Des travaux récents (9), effectués sur la croissance de couches minces obtenues par pulvérisation cathodique montrent l'existence d'un mode de croissance en deux phases dont la première déterminée par les sites cristallins de l'électrode de base conduit à une épaisseur d_1 constante qualifiée d'épaisseur critique de première espèce et voisine d'une centaine d'angströms (10)

4. 3. RELAXATION DIPOLAIRE

L'expression générale de la permittivité diélectrique d'un milieu présentant une relaxation dipolaire est donnée par l'équation de Debye (11).

$$\varepsilon = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{1 + \omega \tau}$$

où ε_s est la constante diélectrique à fréquence nulle, τ le temps de relaxation dipolaire, ω la fréquence et ε_∞ la constante diélectrique pour $\omega \to \infty$.

Si le diélectrique ne présente qu'un seul temps de relaxation, le diagramme $(\varepsilon' , \varepsilon'') = f (\omega)$ dans le plan complexe (12) est un demi-cercle centré sur l'axe des abcisses. En cas de distribution des temps de relaxation (13) la permittivité s'écrit :

$$\varepsilon = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{1 + (\omega\tau)^{1-\alpha}} \qquad \text{avec} \quad 0 < \alpha < 1$$

Le diagramme correspondant est seulement un arc de cercle ; il est alors difficile de l'identifier, surtout si les variations relatives sont faibles. Mais, dans tous les cas où les pertes diélectriques résultent d'un phénomène de relaxation, les mêmes variations qualitatives spécifiques sont observées :

- une décroissance de la permittivité ε' avec la pulsation
- et un maximum de la permittivité ε'' lorsque la pulsation vaut

$$\omega = \frac{1}{\tau}$$

En ce qui concerne les couches de forte épaisseur diélectrique (supérieure à 200 Å) les faibles pertes diélectriques et la lente décroissance de ε avec ω sont compatibles avec une relaxation ionique ou électronique, dont les fréquences de relaxation sont supérieures à 1 MHz (14).

L'existence d'un maximum de ε'' et la décroissance plus rapide de ε' en fonction de la fréquence caractérise les épaisseurs de diélectrique proches d'une centaine d'Angströms, dimension habituelle de la zone critique de 1re espèce ; la fréquence de relaxation comprise entre 1 et 10 kHz se situe maintenant dans la gamme de fréquence de relaxation dipôlaire. Ce processus de dépôt des couches diélectriques permet de saisir la cohérence de ces observations. Le mode de croissance de la couche déposée pendant la première phase de condensation s'effectue toujours à partir d'un plasma contenant des molécules résiduelles libérées par la décharge lumineuse, qui dans certaines proportions se retrouvent dans la couche mince et induisent une relaxation dipôlaire (10). L'entraînement de toutes ces molécules par le flux gazeux crée un régime stable de condensation après quelques minutes ; la deuxième phase de croissance s'effectue alors sans variations dimensionnelles, et conduit à un diélectrique homogène aux propriétés bien définies ne laissant place à aucune relaxation extrinsèque dans le domaine de fréquence étudié. Les phénomènes observés décrivent donc bien un certain aspect structurel des couches spécifiquement lié au mode de pulvérisation. Notons que si les couches pulvérisées en haute-fréquence présentent qualitativement un mode de croissance identique aux couches obtenues en champ continu (15) - tout au moins dans la phase initiale de condensation -, il apparaît des différences quantitatives qui sont liées aux conditions expérimentales telles que la faible pression de travail (environ $5 10^{-3}$ torr) qui augmente le libre parcours moyen des atomes issus de la cible et diminue la pollution du dépôt ce qui limite les pertes diélectriques à un niveau faible ($tg\ \delta < 0,01$).

5. CONCLUSION

La définition d'un processus de stabilisation thermique et électrique permet une très bonne reproductibilité des qualités isolantes qui se trouve mise

en évidence par la convergence des résultats concernant les paramètres diélectriques de séries distinctes de structure ; cette étude confirmant l'hypothèse d'un mode de croissance largement indépendant de l'épaisseur et sans variations dimensionnelles périodiques au-delà d'une épaisseur critique d'environ 100 Å.(16) La pureté de l'électrode de base ainsi que la qualité spécifique de la méthode de pulvérisation permettent d'obtenir des couches diélectriques particulièrement stables dans un large domaine de tension et de température qui présente de plus, caractéristique propre aux couches pulvérisées en haute fréquence (16), une permittivité relative très voisine de celle du ZnS massif.

CHAPITRE 4 PHENOMENES DE CONDUCTION

1. INTRODUCTION

Le sulfure de zinc est un semi-isolant de type n (1) dont la résistivité intrinsèque est comprise entre 10^{10} et 10^{12} Ω . m . Différentes études (2) (3) effectuées sur des couches minces d'épaisseur comprises entre 1000 et 10 000 Å mettent en évidence l'existence de courants limités par la charge d'espace, soit par une double injection d'électrons et de trous, soit par une simple injection d'électrons déterminée par la faible mobilité des trous dans ce sulfure.

L'épaisseur des couches que nous étudions (100 à 1000 Å) se situe dans le domaine intermédiaire entre celui des films isolants ultra-minces où se manifeste l'effet tunnel pur (4) et celui des films d'épaisseur supérieure à 1000 Å où se manifestent des courants limités par la charge d'espace (5) (6).

L'hypothèse d'une conduction par effet tunnel à travers la barrière AL/ZnS/Au ne peut être envisagée car les valeurs expérimentales de la conductivité sont bien supérieures aux valeurs théoriques déduites des équations de Simmons (4). Une conduction limitée par la charge d'espace ne peut non plus être retenue, car les propriétés diélectriques ne dépendent ni du champ électrique, ni de la température.

D'autres modèles de conduction , relevant de la théorie des effets de champ peuvent être envisagés :

- émission d'électrons à partir du niveau de Fermi du métal vers la bande de conduction de l'isolant (effet Schottky) ;

- émission interne d'électrons soumis à une excitation thermique dans la bande de conduction, à partir d'un centre coulombien créé par des impuretés ionisées (effet Poole Frenkel).

2. CONDUCTION PAR EFFETS DE CHAMP

2. 1. EFFET SCHOTTKY

La discontinuité de potentiel représentant l'intervalle métal-diélectrique est physiquement irréalisable. Un mouvement de charges s'effectue entre le métal et le diélectrique pour rétablir une variation continue de potentiel ; la nouvelle valeur de l'énergie potentielle peut être calculée en introduisant la correction des forces images (4).

L'énergie potentielle d'un électron, par rapport à sa propre image électrostatique est du type coulombien (4)

$$\phi_{im} = - \frac{e^2}{16 \pi \varepsilon_o \varepsilon_r x}$$ ou ε_r est la constante diélectrique

et x l'abcisse de l'électron en prenant l'interface pour origine.

Si on appelle ϕ_M la différence des travaux de sortie métal-diélectrique, la nouvelle valeur de ϕ s'écrit

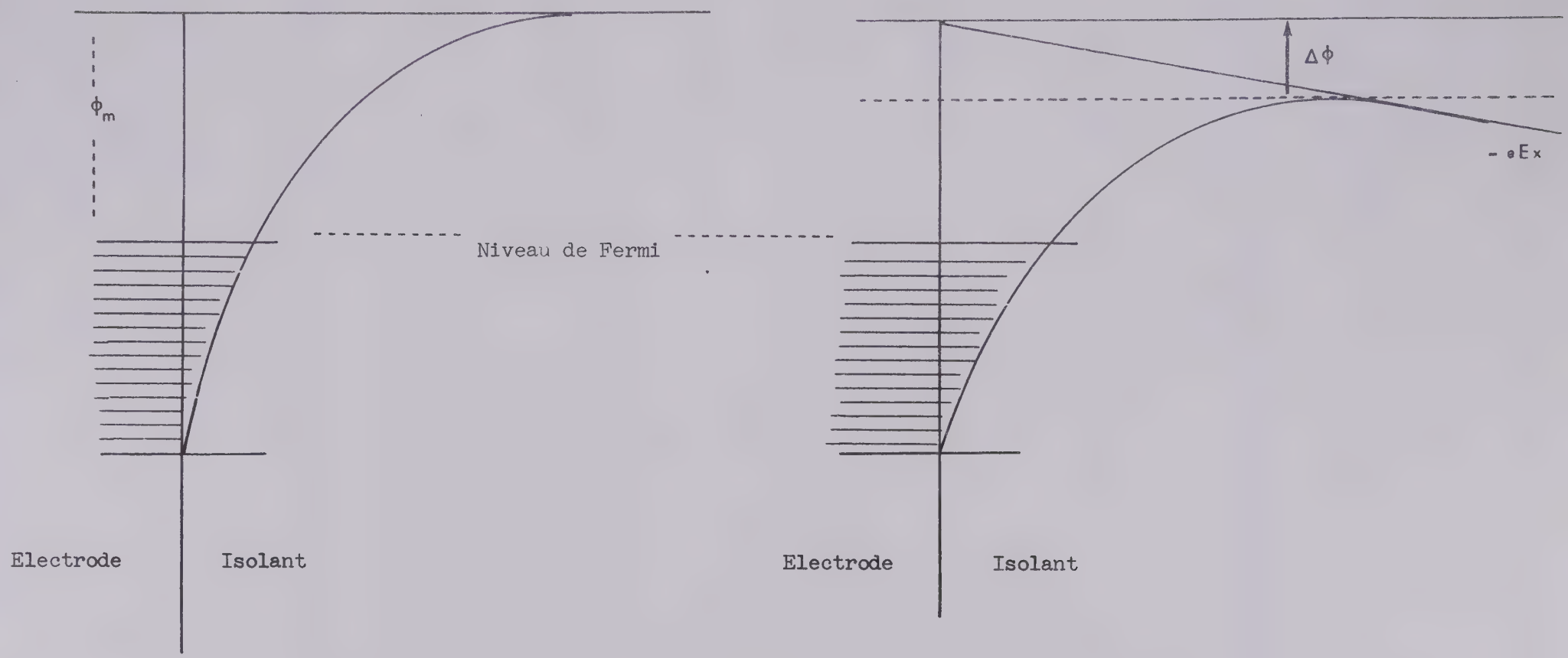
$$\phi = \phi_M - \frac{e^2}{16 \pi \varepsilon_r \varepsilon_o x}$$

Le diagramme d'énergie est représenté sur la figure 1 , avec ou sans champ extérieur appliqué.

En présence d'un champ extérieur E , la fonction ϕ (x) devient :

$$\phi (x) = \phi_M - e E x - \frac{e^2}{16 \pi \varepsilon_o \varepsilon_r x}$$

Cette fonction présente un maximum pour $x_m^2 = \frac{e}{16 \pi \varepsilon_r \varepsilon_o E}$ et la valeur correspondante de ϕ est :



CHAPITRE 4 FIG. 1

$$\phi_m = \phi_M - \left(\frac{e^3 E}{4\pi \varepsilon_r \varepsilon_o}\right)^{1/2}$$

La densité de courant J ne se sature plus selon la loi de Richardson (7) mais selon la relation de Richardson - Schottky

$$J_S = A T^2 \exp - \frac{\phi M}{kT} \exp \frac{1}{kT} \left(\frac{e^3 E}{4\pi \varepsilon_r \varepsilon_o}\right)^{1/2}$$

avec

$$A = \frac{4\pi e m^* k^2}{h^3}$$

ou m^* est la masse effective du porteur de charge.

2. 3. EFFET POOLE - FRENKEL

L'effet Poole-Frenkel est un effet de champ interne lié à la présence d'impuretés ionisées (fig. 2).

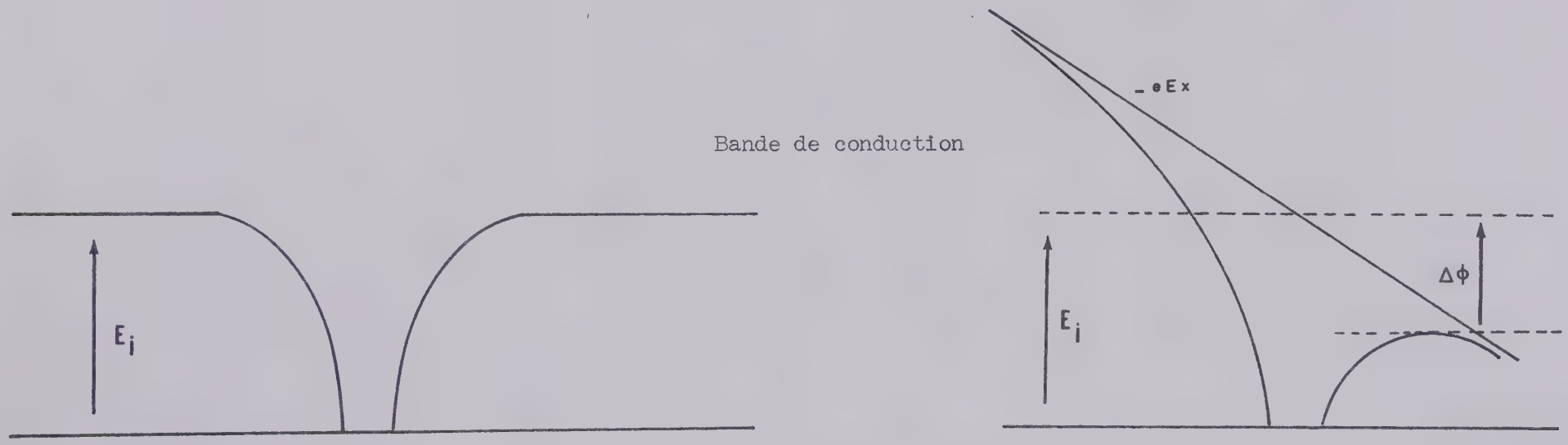
L'énergie potentielle d'un électron dans le champ coulombien créé par un centre de charge e : $-\frac{e^2}{4\pi \varepsilon_r \varepsilon_o x}$ est quatre fois plus élevé que celle obtenue dans l'effet Schottky en raison de l'immobilité du centre coulombien.

En présence d'un champ appliqué, l'énergie potentielle d'un électron, dont le niveau initial d'énergie est ϕ_o a pour expression

$$\phi(x) = \phi_o - \frac{e^2}{4\pi \varepsilon_o \varepsilon_r x} - e E x$$

Le maximum ϕ_m de cette fonction a lieu pour

$$x_m^2 = \frac{e}{4\pi \varepsilon_r \varepsilon_o E} \quad \text{avec} \quad \phi(x_m) = \phi_o - 2\left(\frac{e^3}{4\pi \varepsilon_r \varepsilon_o} E\right)^{1/2}$$



CHAPITRE 4 FIG. 2

La densité de courant, proportionnelle au nombre d'électrons dans la bande de conduction s'écrit (8)

$$J = J_o \exp \frac{2}{kT} \left(\frac{e^3}{4\pi\varepsilon_r\varepsilon_o} E\right)^{1/2}$$

2. 3. COMPARAISON ENTRE LES DEUX EXPRESSIONS THEORIQUES

Les deux théories d'émission de champ, conduisent à une expression mathématique de la relation courant-tension de même forme.

$J = J_o \exp \frac{\beta}{kT} (V)^{1/2}$, le coefficient β valant respectivement

$$\beta_s = \left(\frac{e^3}{4\pi\varepsilon_r\varepsilon_o d}\right)^{1/2}$$ pour l'effet Schottky.

$$\beta_{pf} = 2\left(\frac{e^3}{4\pi\varepsilon_r\varepsilon_o d}\right)^{1/2}$$ pour l'effet Poole Frenkel

Bien que les coefficients β_s et β_{pf} soient différents, ce n'est pas, en général à partir de la pente des caractéristiques Log J , $(V)^{1/2}$, qu'on peut déterminer le type de conduction ; certains auteurs (9) (10) , étudiant l'effet Poole Frenkel dans des conditions particulières, trouvent même des valeurs théoriques de β_{pf} proches de β_s . C'est la nature physique et la cohérence des phénomènes observés qui permet d'opérer une distinction entre les deux processus :

L'émission Schottky est un effet d'interface, donc dépendant du travail de sortie métal-diélectrique, alors que l'émission Poole Frenkel est un effet interne au diélectrique et indépendant des électrodes.

2. 4. CONDUCTION TUNNEL ASSISTEE PAR LE CHAMP ELECTRIQUE

Les représentations des diagrammes de bande intervenant dans les émissions Schottky ou Poole-Frenkel font apparaître (fig. 1 et 2), pour les champs élevés, des barrières de potentiel dont l'épaisseur, dépendant du champ électrique appliqué E , est inférieure à la distance inter-électrode d et peut permettre une conduction tunnel.

Les cinétiques de conduction, calculables à partir de l'approximation W.K.B. (11) correspondent respectivement, à l'effet Fowler-Nordheim pour le contact Métal diélectrique (12) et à l'effet tunnel thermiquement assisté pour l'émission Poole Frenkel (13).

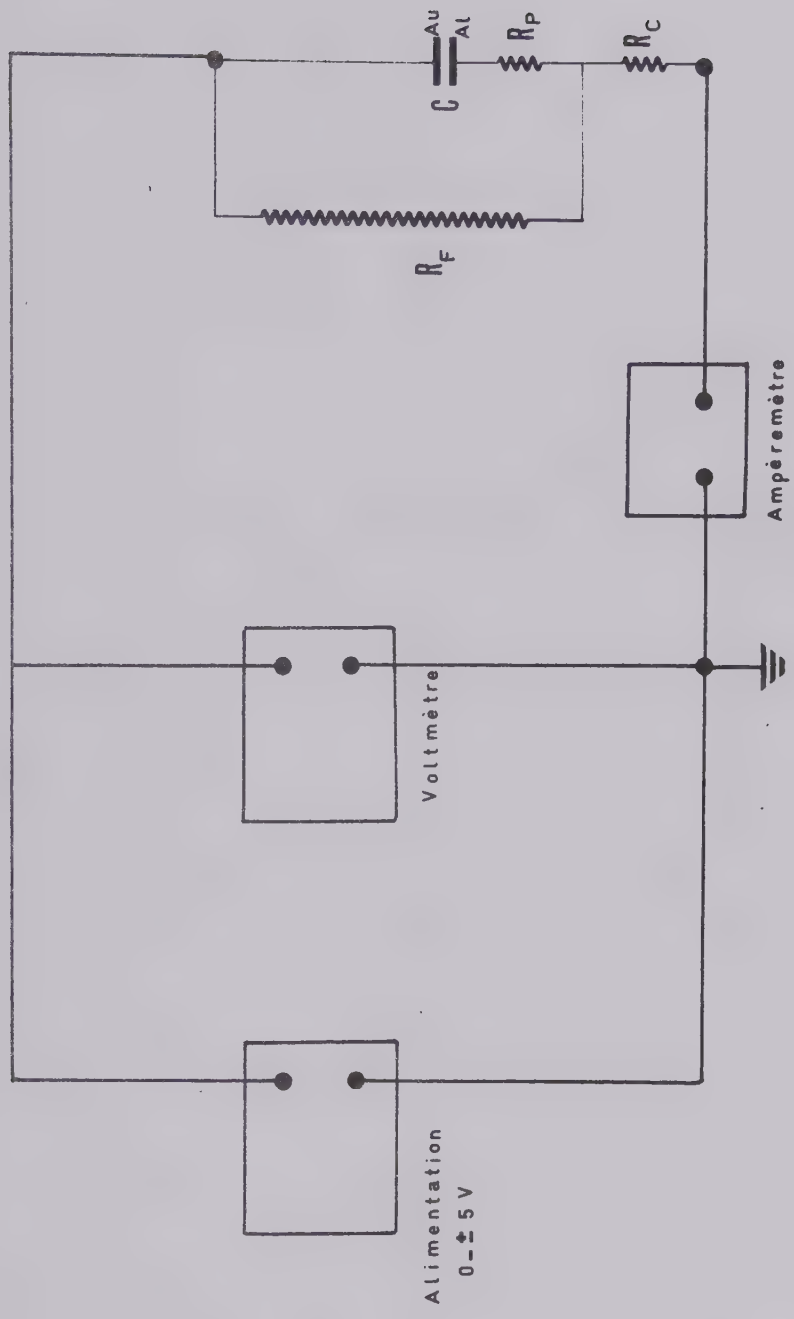
3. RESULTATS EXPERIMENTAUX

3. 1. METHODES DE MESURE

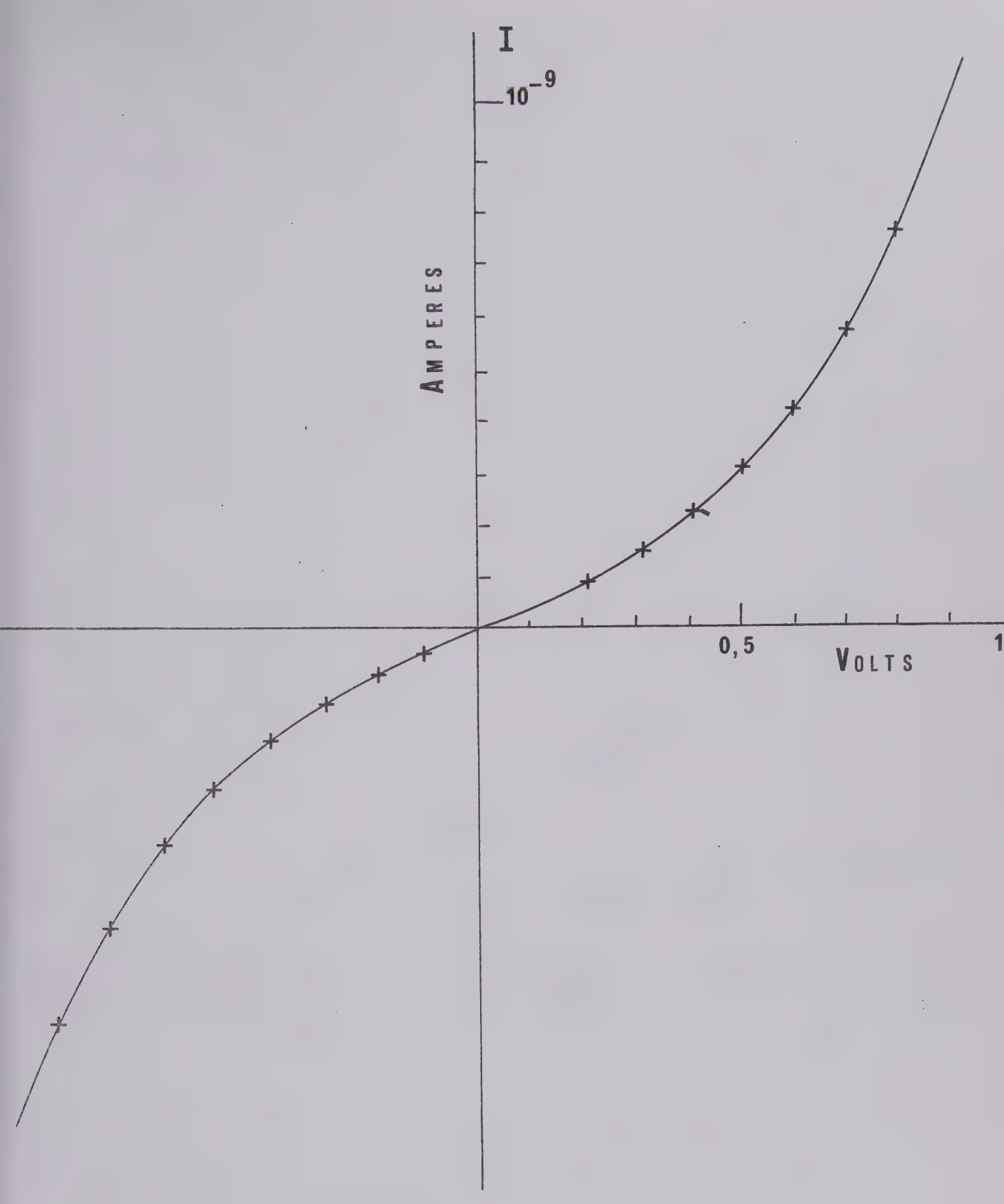
Les mesures de conduction sont effectuées en conservant les structures sous vide. Des soudures à l'indium assurent le contact électrique entre les électrodes et les fils de liaison. Le montage électrique (fig. 3) comprend :

- un générateur de tension continue 0 ± 5 V , de faible impédance interne (inférieure à 1 Ω) ;
- un nanoampèremètre de faible chute de tension interne (inférieure à 5 m V) ;
- un voltmètre de forte impédance d'entrée (supérieure à 1 M Ω) ;

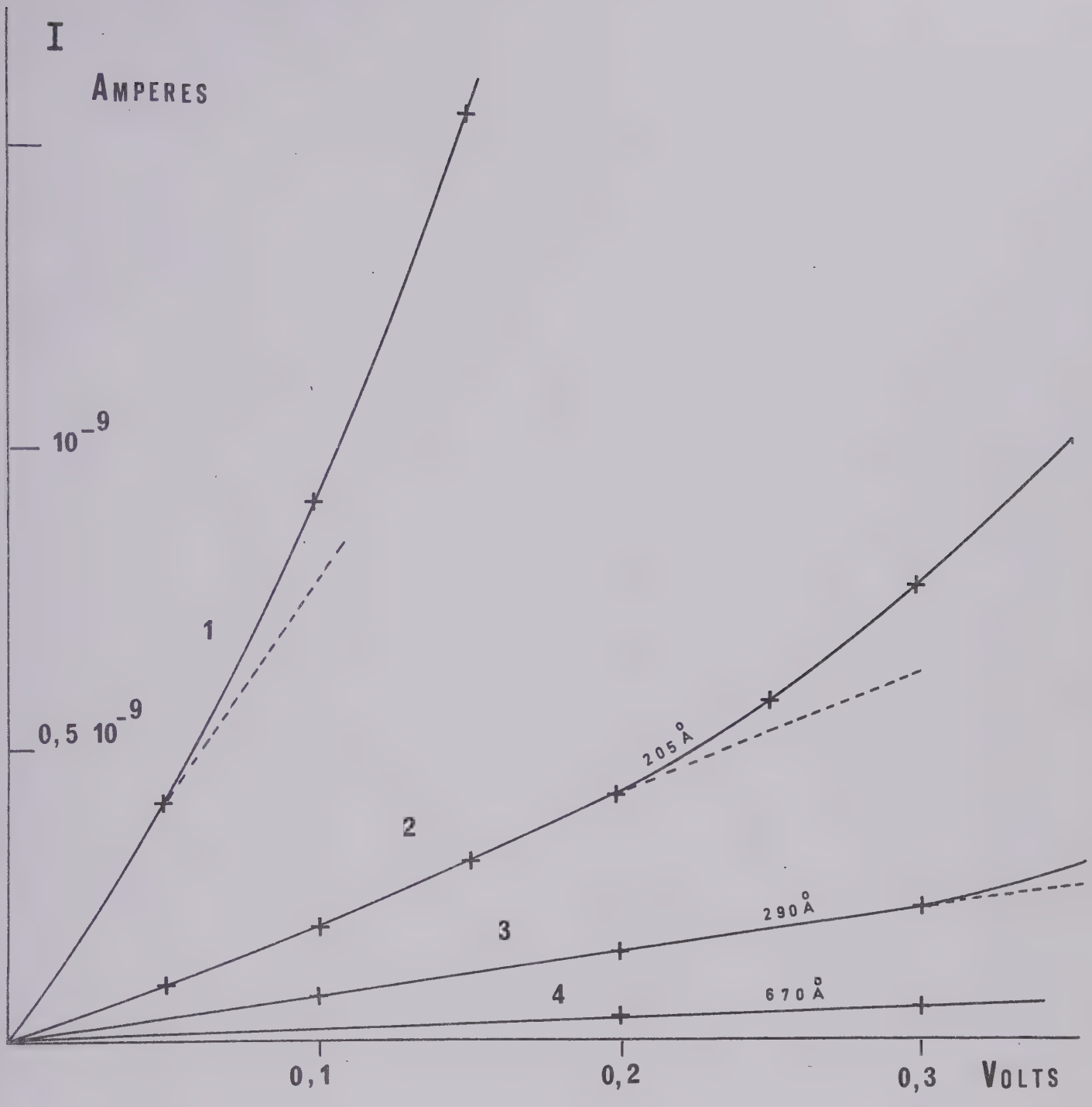
Les caractéristiques I - V sont obtenues avec une précision de l'ordre de 1 % .



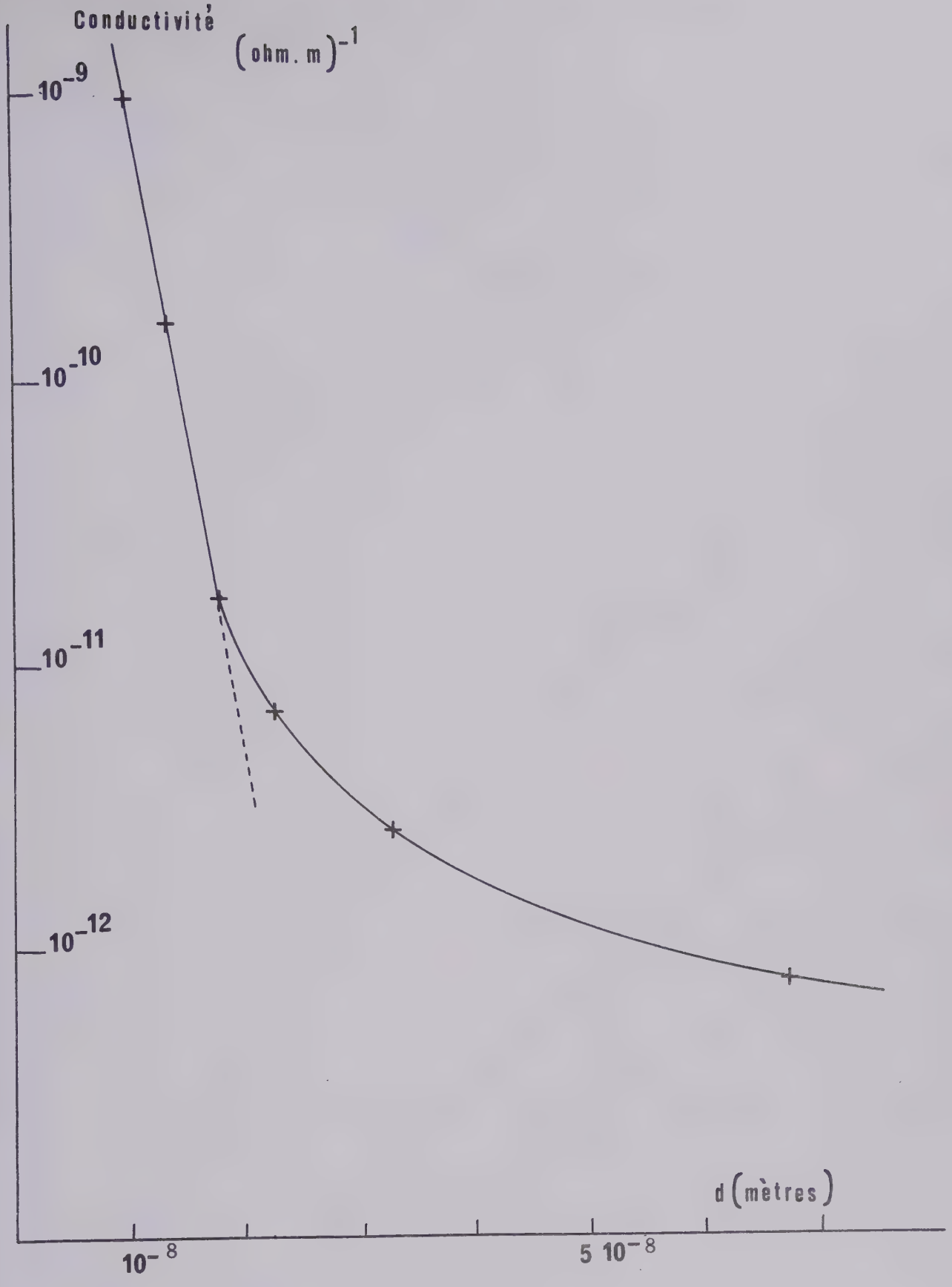
CHAPITRE 4 FIG. 3



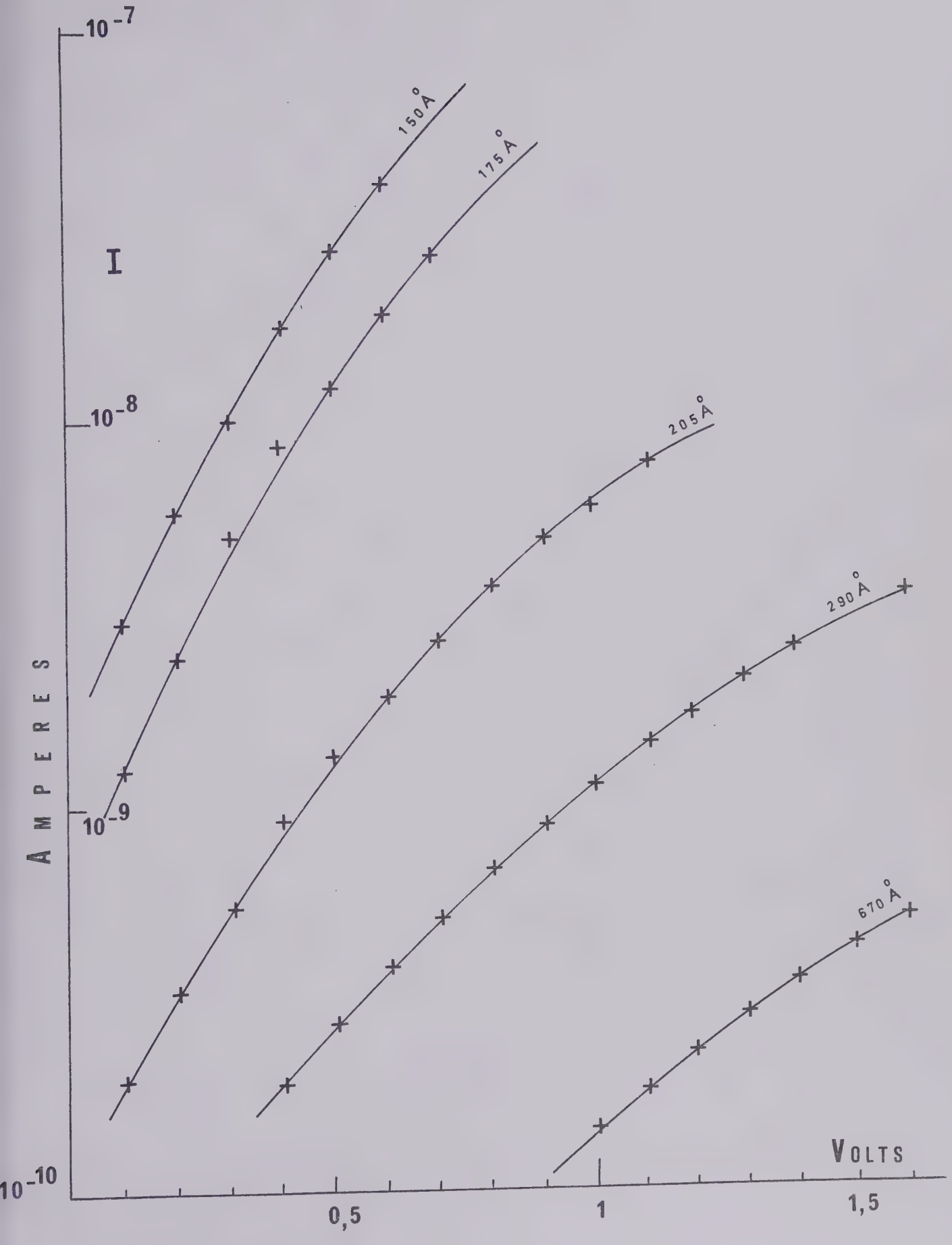
CHAPITRE 4 FIG. 4



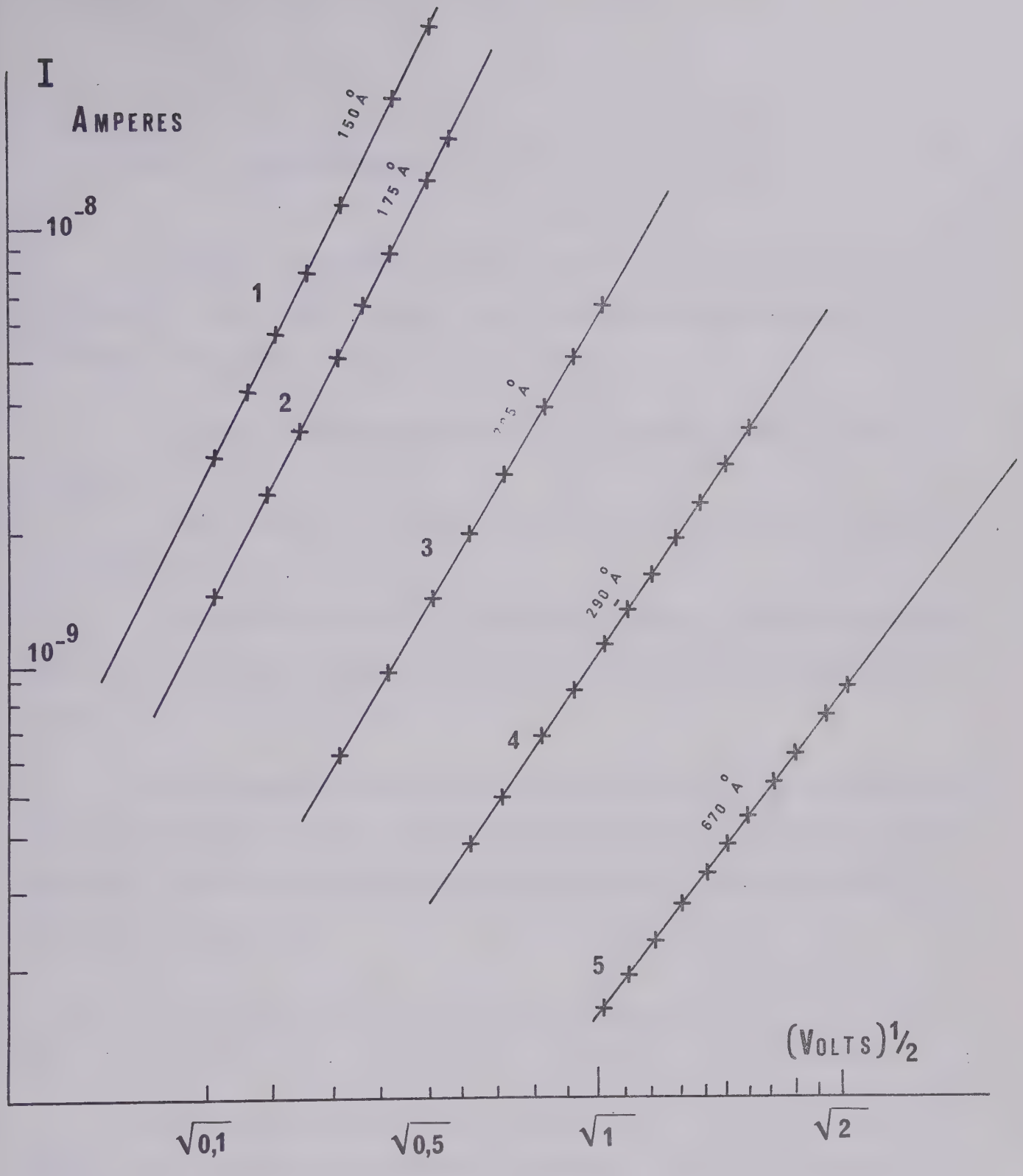
CHAPITRE 4 FIG. 5



CHAPITRE 4 FIG. 6



CHAPITRE 4 FIG. 7



CHAPITRE 4 FIG. 8

3. 2. CARACTERISTIQUES I = f (V)

La figure 4 représente une caractéristique I = f (V) obtenue après stabilisation. Pour toutes les structures étudiées ces caractéristiques de conduction présentent les particularités suivantes :

- la symétrie parfaite par rapport à l'origine lorsqu'on inverse la tension ;
- une région de conduction linéaire lorsque le champ électrique est inférieur à 10^5 V/cm ;
- une région de conduction non linéaire pour un champ électrique supérieur à 10^5 V/cm , non représentable par une équation du type I : $k V^n$ (avec n entier).

La rupture du diélectrique par claquage se produit pour un champ électrique compris entre 1,5 et 2 10^6 V/cm ; elle se produit toujours sur une des arêtes de l'électrode de base, comme le laissait prévoir l'étude du profil d'épaisseur (chapitre 3).

3. 3. CONDUCTION OHMIQUE A FAIBLE CHAMP

La conduction, ohmique jusqu'à E = 10^5 V/cm (fig. 5) donne, pour les valeurs les plus élevées de l'épaisseur (supérieure à 300 Å) une conductivité voisine de celle du ZnS massif. (10^{-12} (Ω m)$^{-1}$).

La variation de σ avec l'épaisseur d du diélectrique, peut être représenté dans ce domaine de champ électrique par une fonction, déduite de la courbe expérimentale Log σ , d (fig. 6), dont l'expression est :

$$\sigma = \sigma_o + \sigma_1 \; e^{-bd}$$

dans laquelle σ_o représente la conductivité constante observée au-dessus de 500 Å et $\sigma_1 e^{-bd}$ la variation de conductivité aux faibles épaisseurs.

Cette expression est bien compatible avec l'équation de Simmons (4) qui est

$$\sigma = A \exp -\frac{4\pi s}{h} (m(\phi_1 + \phi_2))^{\frac{1}{2}}$$

Les équations expérimentales et théoriques coïncident si on attribue à l'épaisseur tunnel s la valeur $\frac{d}{n}$ (avec n de l'ordre de 18). L'hypothèse d'une conduction tunnel assistée par le champ électrique doit donc être envisagée pour la cinétique de conduction.

3. 4. CONDUCTION A CHAMP ELEVE

Les caractéristiques de conduction ont été tracées dans le système de coordonnées Log I , V (fig. 7) correspondant à une conduction ionique (14) ou à un effet Poole (15), puis dans le système de coordonnées Log I , $(V)^{1/2}$ (fig. 8).

Les courbes tracées sur la fig. 8 sont linéaires dans un large domaine de champ électrique (entre 10^5 et 10^6 V/cm). Nous pouvons admettre, avec une excellente précision, que la cinétique de conduction suit la loi expérimentale

$$\text{Log} \frac{I}{I_o} = \alpha(V)^{1/2}$$

A partir des relations théoriques courant tension des effets Schottky et Poole-Frenkel, nous avons calculé les coefficients β_S et β_{pf} de la relation

$$\text{Log} \frac{I}{I_o} = \frac{\beta}{kT} (V)^{1/2}$$

Le tableau suivant reproduit quelques valeurs théoriques correspondant à différentes épaisseurs, comparés aux valeurs expérimentales des courbes de la figure 8 :

d	β/kT	β_{pf}/kT	β_s/kT
690	4,0	4,0	2,0
290	4,3	6,0	3,0
205	5,4	7,2	3,6
175	6,2	7,8	3,9
150	6,6	8,4	4,2

L'examen du tableau conduit à postuler un effet Poole-Frenkel plutôt qu'un effet Schottky ; la symétrie des caractéristiques I - V , alors que les travaux de sortie Al/ZnS et ZnS/Au sont très différents (16) justifie cette hypothèse.

3. 5. ETUDE DE LA VARIATION THERMIQUE DU COURANT DE CONDUCTION

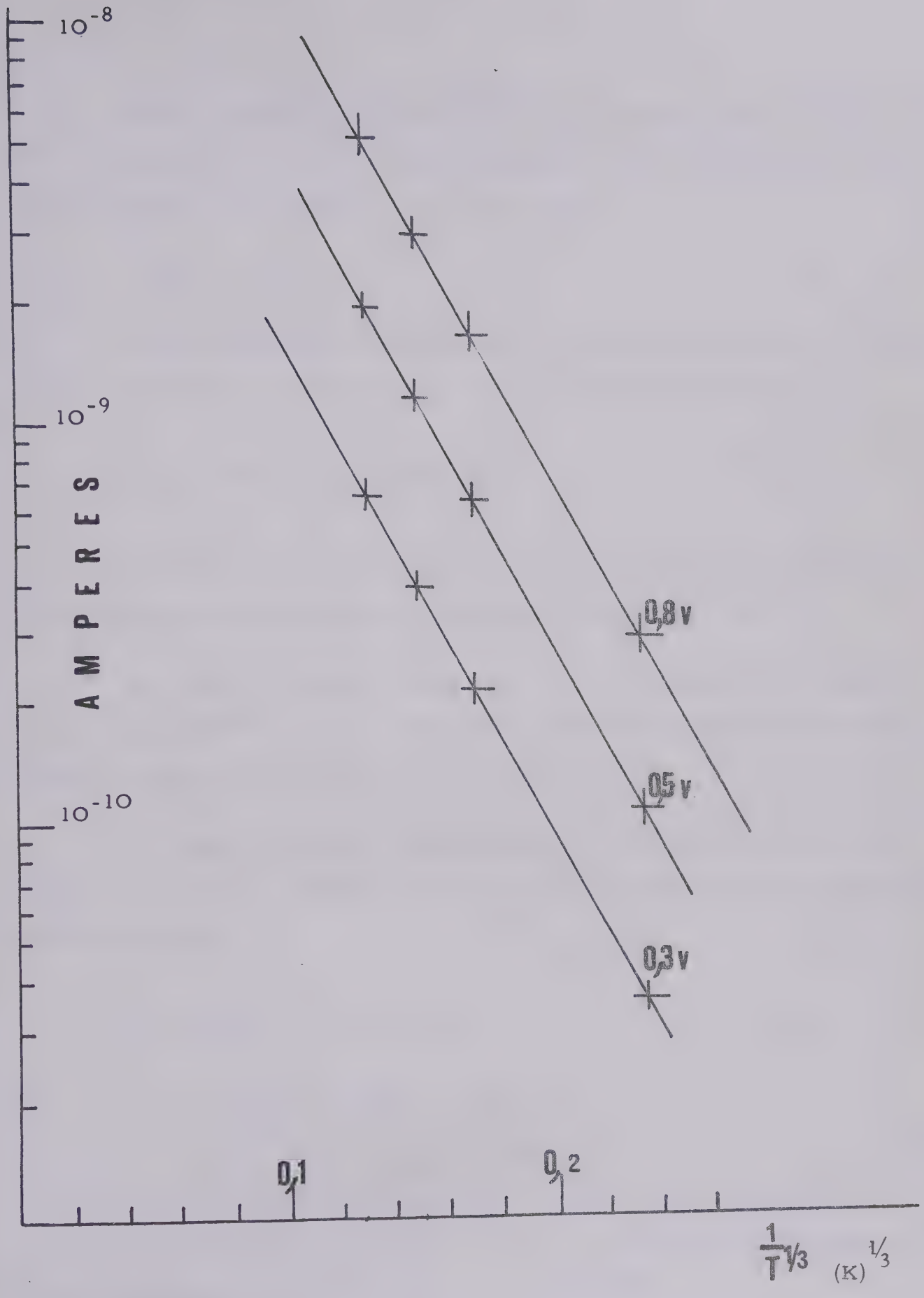
Les variations thermiques du courant d'émission Schottky sont représentées par

$$\text{Log}\,\frac{I}{T^2} = -\frac{k_s}{T}$$

et celle du courant d'émission Poole Frenkel par

$$\text{Log}\,\frac{I}{I_o} = -\frac{K_{pf}}{T}$$, dans l'hypothèse simplifiée définie au paragraphe 2.3.

Aucune des deux représentations ne donne de résultats cohérents à partir des données expérimentales, même en tenant compte de l'incertitude dans la mesure de la température de la lame.



CHAPITRE 4 FIG. 9

Lors d'une étude récente sur l'effet Poole-Frenkel, Hill (13) introduit la possibilité d'un effet tunnel thermiquement assisté dont les variations thermiques sont représentées par une loi de la forme

$$\text{Log}\frac{I}{I_o} = -\frac{D}{T^{1/3}}$$

Dans la représentation Log I , $T^{-1/3}$, les données expérimentales conduisent à des droites pour plusieurs valeurs de la tension (fig. 9).

3. 6. CINETIQUE DE CONDUCTION

Les caractéristiques de conduction à champ élevé prévoient un modèle de conduction Poole Frenkel par émission interne d'électrons (17).

La conduction ohmique à champ faible et les variations thermiques du courant sont compatibles avec un effet tunnel thermiquement assisté à travers la barrière coulombienne des centres donneurs (13).

Des résultats de même nature ont déjà été observés dans des couches minces de Si O par A.K. Jonscher (18) dans les mêmes domaines de champ électrique et de température.

4. INTERPRETATION ET DISCUSSION

4. 1. EVOLUTION THERMIQUE SELON HILL

Dans une publication récente, R.M. Hill (19) examine successivement toutes les conséquences de la présence de centres coulombiens dans les matériaux semi-conducteurs et isolants, amorphes ou polycristallins.

Dans le cas de l'émission à partir d'un centre unique, Hill obtient deux relations théoriques courant-tension, selon que l'excitation est uni ou tridimensionnelle

$$J_1 = 2\, e\, N_i\, (kT)^4\, \beta^{-2}\, \mu \exp\left(-\frac{E_i}{kT}\right) \alpha^2\, sh\, \alpha$$

$$J_2 = 2\, e\, N_i\, (kT)^3\, \beta^{-2}\, \mu \exp\left(-\frac{E_i}{kT}\right) \alpha^{-1}\, (\alpha\, ch\, \alpha - sh\, \alpha)$$

N_i : densité de centres coulombiens

μ : mobilité réelle

$$\beta = 2\left(\frac{e^3}{4\pi\, \varepsilon_r \varepsilon_o}\right)^{\frac{1}{2}}$$

$$\alpha = \frac{\beta\, (E)^{\frac{1}{2}}}{kT}$$

Lorsque la distance s entre deux centres coulombiens est inférieure à la valeur de x m (maximum de $\phi(x)$) , l'excitation d'électrons conduit à un abaissement de barrière proportionnel à E (Loi de Poole). Nous n'envisageons pas cette possibilité car, pour $E = 10^6$ V/cm $x_m \simeq 15$ Å et une distance s entre les centres coulombiens inférieure à 15 Å conduirait à une valeur trop élevée de la densité d'impuretés N_i incompatible avec les propriétés diélectriques voisines de celles du ZnS massif.

On peut remarquer aussi, en tenant compte des valeurs élevées du champ électrique E , que le paramètre α est compris entre 3 et 10 c'est-à-dire que

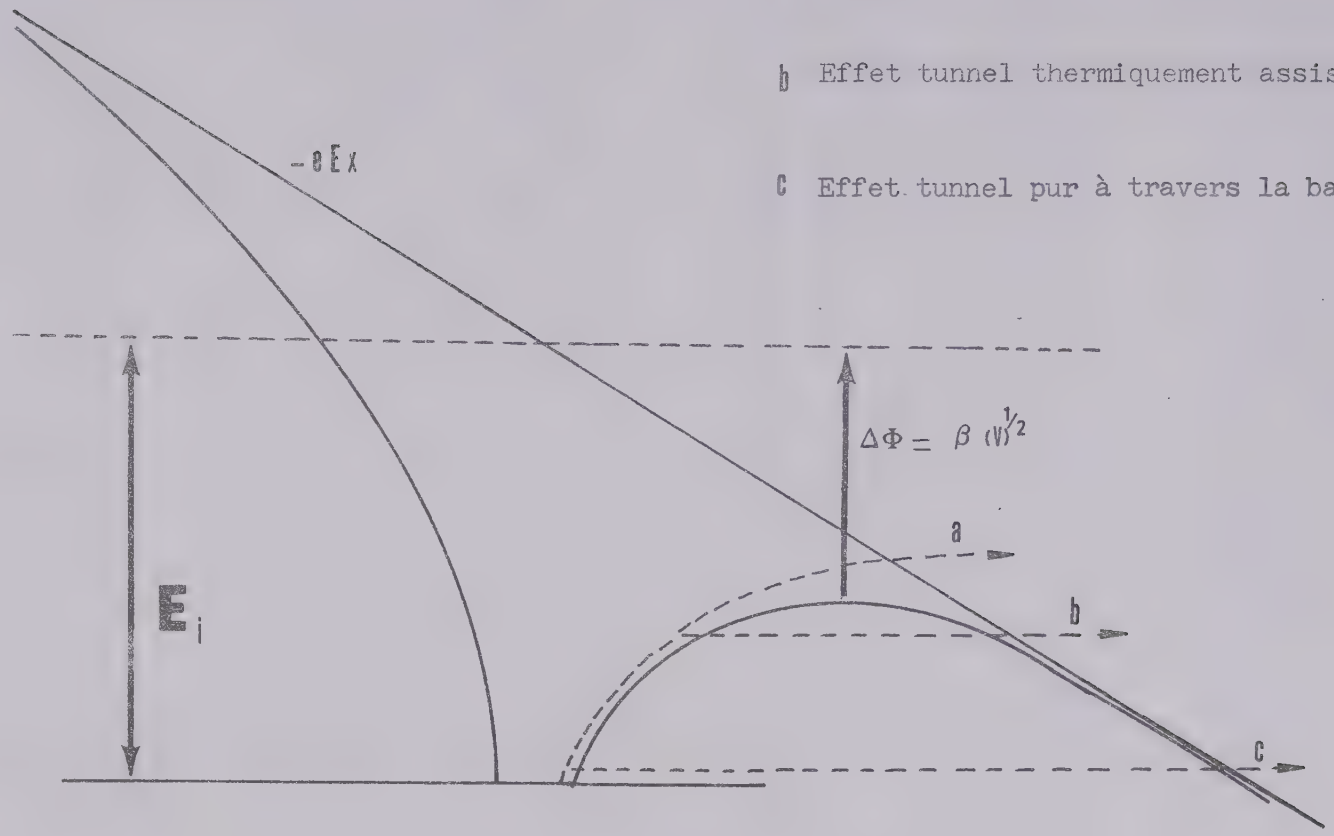
$$sh\, \alpha \simeq e^{\alpha} \qquad \text{et} \qquad ch\, \alpha \simeq e^{\alpha}$$

avec une précision de l'ordre du millième, ce qui explique, à partir des fonctions théoriques de Hill, des caractéristiques courant-tension linéaires dans

a Emission au-dessus de la barrière

b Effet tunnel thermiquement assisté

c Effet tunnel pur à travers la barrière



CHAPITRE 4 FIG. 10

la représentation Log I , $(V)^{1/2}$; la structure microcristalline (chapitre 2) du ZnS suggèrant une excitation unidimensionnelle plutôt que tridimensionnelle.

D'autre part, la barrière coulombienne créée par le centre donneur peut donner lieu à un effet tunnel, comparable à l'effet Fowler Nordheim pour l'émission Schottky. Entre l'ionisation thermique à température élevée où le porteur est émis au-dessus de la barrière (fig. 10 (a)) et l'effet tunnel pur à basse température où le porteur est émis à énergie constante (fig. 10(c)) une région intermédiaire apparaît (fig. 10 (b)) correspondant à une émission tunnel thermiquement assisté.

Le calcul théorique de la transparence de la barrière est effectué à partir de l'approximation Wentzel - Kramers - Brillouin, en introduisant une valeur E_o de l'énergie située en-dessous du maximum de la fonction $\phi(x)$ pour laquelle l'effet tunnel thermiquement assisté, est le plus probable. Cette énergie varie en $T^{2/3}$ ce qui explique la loi théorique (13)

$$\text{Log}\frac{I}{I_o} = -\frac{D}{T^{1/3}}$$

Les effets observés expérimentalement se situent dans le domaine de température et de champ électrique comparables aux applications de cette théorie à partir des résultats de Servini et Jonscher sur le SiO (18)

4. 2. VARIATIONS DIMENSIONNELLES DE LA CINETIQUE DE CONDUCTION

La relation théorique entre le courant, le champ électrique E et la température est donnée dans le cas de l'excitation unidimensionnelle par :

$$J_1 = 2\, e\, Ni\, (kT)^4\, \beta^{-2}\, \mu \exp\frac{-Ei}{kT}\, \alpha^2\, \text{sh}\,\alpha$$

avec $\alpha = 2 \left(\frac{e^3}{4\pi\varepsilon_r \varepsilon_o}\right)^{1/2} \frac{E^{1/2}}{kT}$

Hill introduit une expression réduite en posant

$$j_1 = J_1 T^{-4} \exp \frac{E_i}{kT}$$

La fonction $j = f(\alpha, \text{sh } \alpha)$ ne dépend alors que du paramètre α, proportionnel à $E^{1/2} T^{-1}$ indépendant de l'épaisseur. La cohérence entre la fonction théorique et les points expérimentaux pour un large domaine de champ électrique et de température prouve, d'après Hill l'existence de l'émission Poole Frenkel.

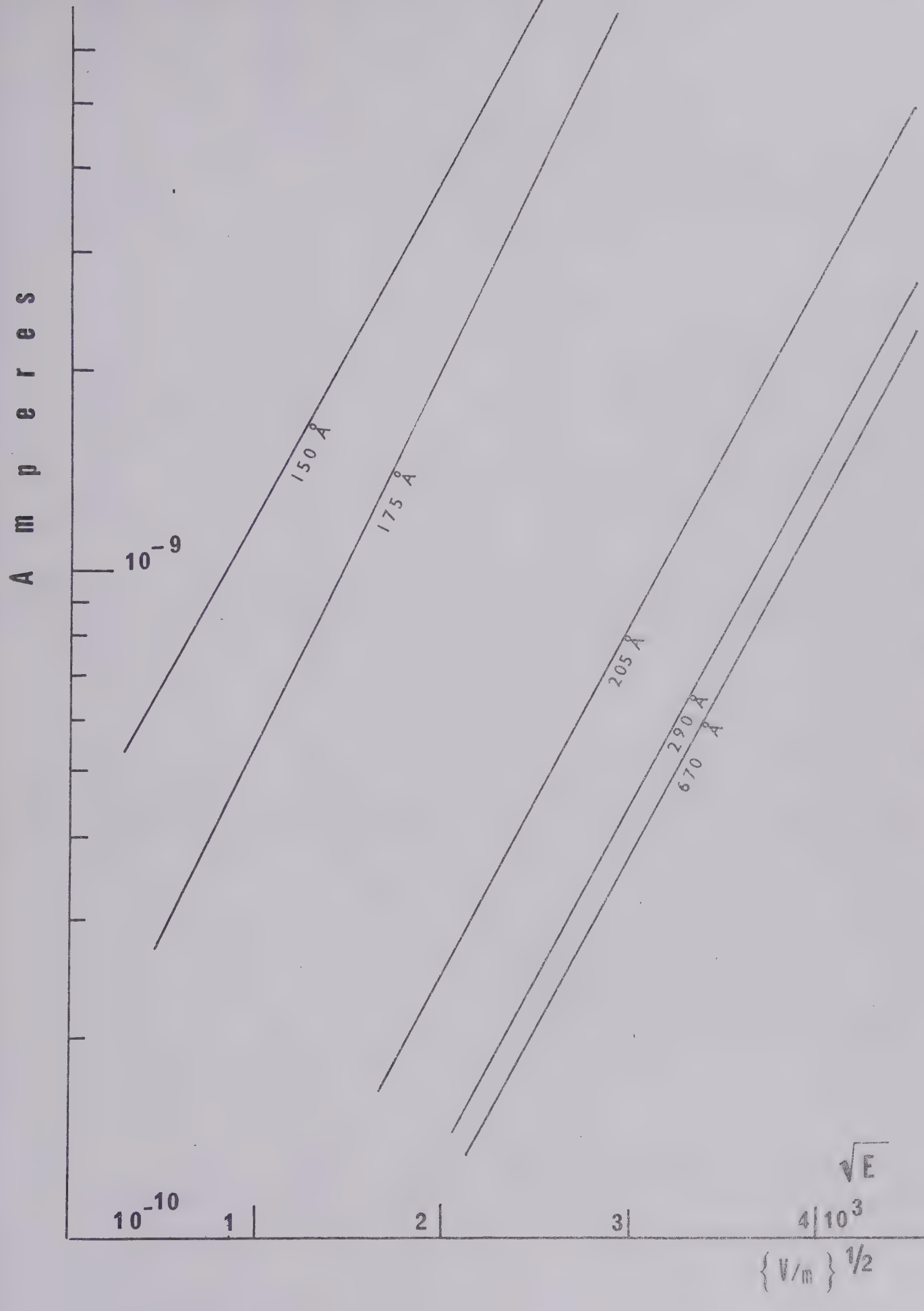
Nous n'avons pas tracé cette fonction pour les couches étudiées car l'effet tunnel thermiquement assisté varie comme $T^{-1/3}$ et non comme T^{-1}. Par contre, nous avons représenté le logarithme du courant I en fonction de la racine carrée du champ appliqué (fig. 11), en remarquant que le courant I est proportionnel à la densité d'impuretés N_i.

Cette étude appelle les remarques suivantes :

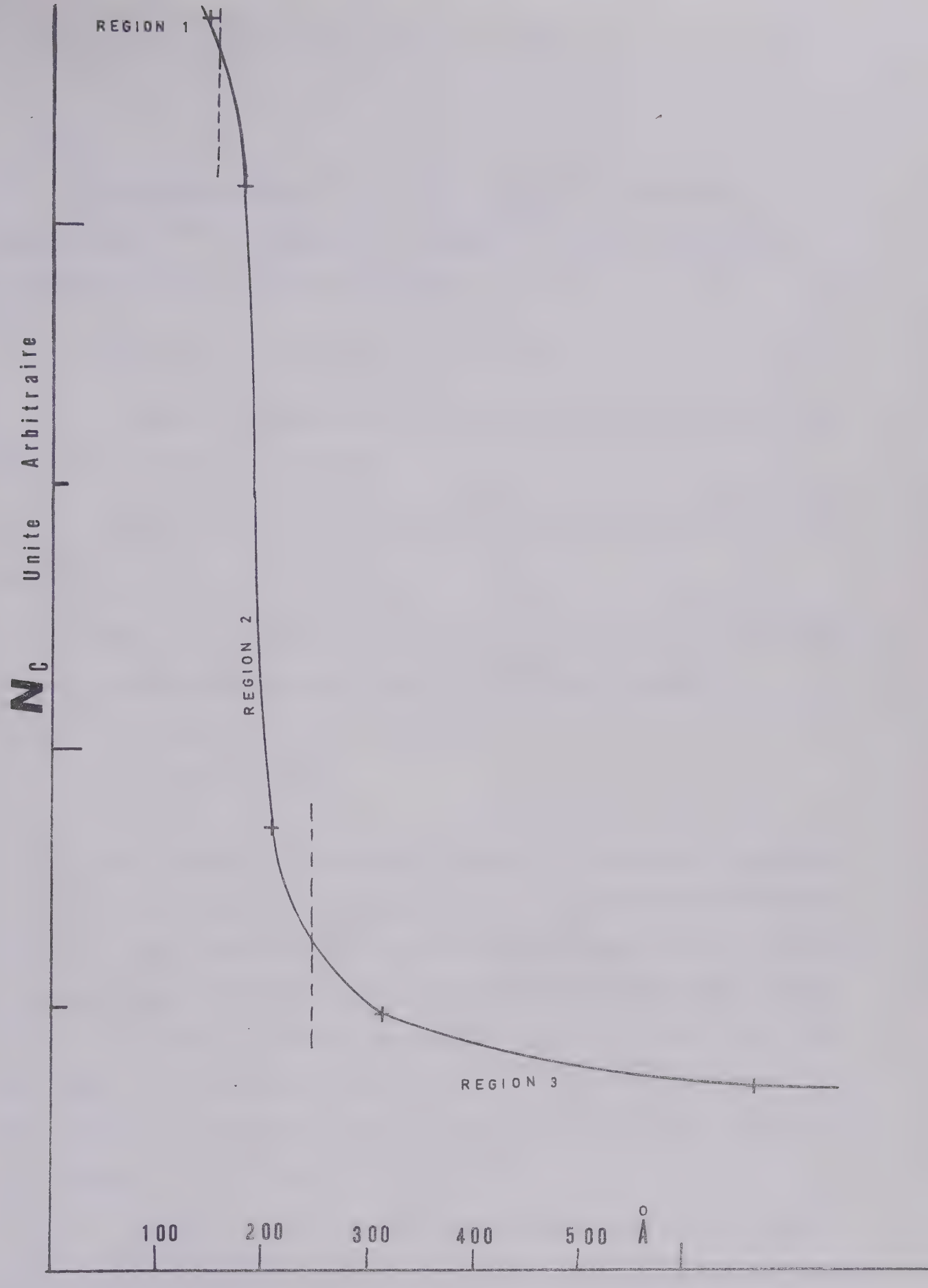
- les courbes correspondant à différentes épaisseurs de diélectrique ne sont pas confondues, mais leurs pentes ne présentent pas une dispersion supérieure à 10 % autour d'une valeur cohérente avec la valeur théorique

$$\alpha = \frac{2}{kT} \left(\frac{e^3 E}{4\pi \varepsilon_r \varepsilon_o}\right)^{1/2} \simeq 10^{-3} \text{ V}^{-1} \text{ m}$$

- la translation verticale des courbes Log I $(E)^{1/2}$ en fonction de d montre que la densité d'impuretés augmente lorsque l'épaisseur diminue.



CHAPITRE 4 FIG. 11



Chapitre 4 FIG. 12

Nous avons représenté (fig. 12) le paramètre de translation des courbes Log I , $E^{1/2}$ en fonction de l'épaisseur ; celui-ci est proportionnel au logarithme de la densité de centres N_i .

Nous distinguons sur cette courbe 3 régions :

La région I, au-dessus de 300 Å correspond à une valeur pratiquement constante de la densité d'impuretés.

La région II, entre 200 et 300 Å montre une variation brusque de la densité N_i .

Enfin dans la région III, au-dessous de 200 A la densité d'impuretés continue à croître avec une pente plus faible que dans la région II.

4. 3. INTERPRETATION

Les hypothèses de Laville Saint Martin (20) relatives aux processus de croissance des couches pulvérisées, qui nous ont permis de justifier l'apparition de pertes diélectriques plus importantes en-dessous de 200 Å prévoient l'existence d'une zone d'épaisseur critique de première espèce dont le caractère lacunaire permet l'insertion de particules étrangères. Cette zone de première espèce a une épaisseur d'environ 150Å et s'arrête lorsque le relief cesse d'être accidenté pour devenir uniforme, ce qui explique la brusque variation de N_i au voisinage de cette valeur.

La croissance s'effectue ensuite sur des sites délocalisés, avec la structure de la sphalérite dans le cas du sulfure de zinc. La densité d'impuretés N_i observée au-dessus de l'épaisseur critique peut correspondre à l'insertion de particules ionisées provenant du gaz réactif ; cet effet est inhérent au processus de pulvérisation.

C'est, au-delà de cette épaisseur critique, qu'apparaît la différence entre la pulvérisation continue et haute-fréquence, car même au-dessous de 500 Å, le dépôt obtenu est uniforme et présente les caractéristiques du ZnS massif ; il y correspond une densité constante d'impuretés.

4. 4. DISCUSSION

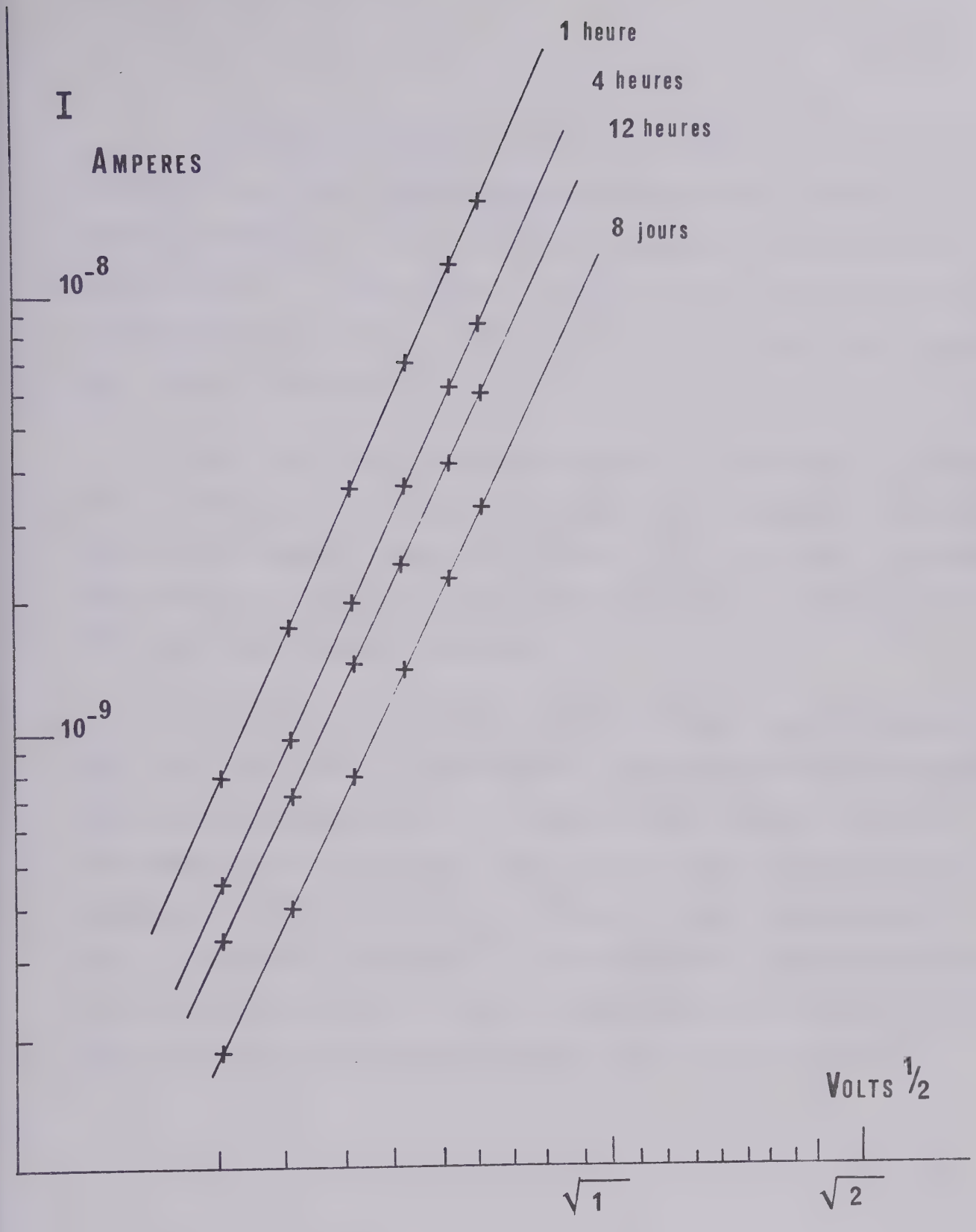
Nous avons montré, au chapitre III, que la stabilisation thermique et électrique n'affecte que la résistance de fuite R_F .

La figure (13) représente les variations successives de la conduction pendant le recuit. La cinétique reste identique, on observe seulement une translation verticale des caractéristiques qui ne peut s'interpréter que comme une diminution de la densité d'impureté ionisées.

Ce résultat est cohérent avec l'hypothèse de migrations ioniques activées thermiquement postulée au chapitre 2. La restructuration mécanique a pour effet de redistribuer statistiquement les centres pièges coulombiens en donnant une densité N_i sans variations dimensionnelles dans le sens longitudinal de la couche (21). C'est ensuite, à partir du réarrangement mécanique du système cristallin, et des actions électrostatiques entre le champ appliqué et les impuretés ionisées que s'établit la répartition statistique finale des centres pièges coulombiens.

5. CONCLUSION

Les caractéristiques expérimentales I = f (V) obtenues pour diverses valeurs de l'épaisseur en fonction de la température présentent une parfaite cohérence avec une conduction tunnel thermiquement assistée à travers la barrière coulombienne des centres donneurs selon les théories de Hill (19).



CHAPITRE 4 FIG. 13

L'excitation thermique des électrons, majoritaires dans le ZnS (1) s'effectue à partir des impuretés ionisées dont la présence est liée au processus de pulvérisation. Toutes les études effectuées sur les couches pulvérisées montrent en effet toujours la présence dans la couche déposée de particules provenant du gaz de décharge (22) (gaz neutre ou gaz réactif) piégées dans le réseau cristallin.

Nous retrouvons, à partir de la cinétique de conduction, l'hypothèse d'une croissance du diélectrique en deux phases dont la première, de type lacunaire, a une épaisseur constante, voisine de 150 Å. Cette zone a les mêmes propriétés que la couche supérieure, mais la conduction s'y trouve renforcée par une plus forte présence d'impuretés.

L'existence de cette zone critique, introduite par Laville-Saint-Martin (20) semble être une caractéristique fondamentale du mode de croissance des couches pulvérisées en tension continue ou haute fréquence. Mais, comme les interactions entre les atomes pulvérisés et le plasma sont différentes suivant qu'on utilise un confinement créé par un champ haute-fréquence ou continu, le régime de condensation que nous observons en pulvérisation haute-fréquence ne produit pas les variations dimensionnelles périodiques des propriétés électroniques des couches déposées en pulvérisation continue.

CHAPITRE 5 EFFETS PHOTOELECTRIQUES

1. INTRODUCTION

Dans l'approximation de la particule unique, en l'absence de rayonnement électromagnétique, l'hamiltonien d'un électron a pour fonctions d'onde, une fonction de Bloch

$$\phi_n (\vec{k}, \vec{r}_i) = u (\vec{k}, \vec{r}_i) \exp j \vec{k} \vec{r}_i$$

En présence d'un rayonnement électromagnétique, on obtient une nouvelle formulation de l'hamiltonien en remplaçant dans l'expression précédente $\frac{\hbar^2 k^2}{2m} = \frac{\vec{p}^2}{2m}$ par $\frac{(\vec{p} + e\vec{A})^2}{2m}$ (1) . Le calcul de la probabilité de transfert entre des états électroniques liés et excités est effectué à partir de la théorie des perturbations (2) appliquée au terme d'ordre 1 : $\frac{e \vec{A} \vec{p}}{m}$ dans le développement de $\frac{(\vec{p} + e \vec{A})^2}{2m}$

Les principaux résultats obtenus dans ces hypothèses sont les suivants :

- Les fonctions d'onde $\phi (\vec{k}, \vec{r}_i)$ ne sont pas modifiées par une perturbation du premier ordre.

- Les transitions ne sont possibles que si les 2 règles de sélection suivantes sont respectées :

1°) conservation de l'énergie $h\nu = \Delta E$

2°) conservation du moment $k (\nu) = k' - k$

Si on admet, comme nous l'avons montré au chapitre 1, que la structure de bande reste un modèle applicable aux structures microcristallines, au prix de l'introduction de paramètres correctifs, l'interaction entre un photon et un électron, se traduit donc par un échange d'énergie et un échange de moment, une interaction de ce type a pour conséquence la photoconduction, qui est la variation de la conductivité par suite de transitions de porteurs d'un état lié vers

un état excité ; ces transitions peuvent s'opérer, soit directement entre les bandes de valence et de conduction si l'énergie des photons est supérieure à la largeur de la bande interdite, soit à partir d'un niveau situé à l'intérieur de la bande lorsque l'énergie des photons est inférieure à la largeur de bande (3)

Comme la structure des couches minces pulvérisées de sulfure de zinc, déduite des propriétés diélectriques et électroniques nous conduit à postuler une croissance de l'isolant homogène au-delà de la zone critique de première espèce (dont l'épaisseur se situe entre 100 et 200 Å), nous pouvons prévoir que les propriétés photoconductrices de la structure Zn S β , correspondant au dépôt micro-cristallin, sous l'effet d'un rayonnement lumineux rendent également compte de cette homogénéité.

De plus, l'existence d'une émission Poole Frenkel à partir de centres coulombiens laisse apparaître la possibilité d'une photoexcitation du type Poole Frenkel, dont l'existence a été mise en évidence par A.K.JONSCHER et A.A.ANSARI(4 dans le Si O pour des domaines d'énergie lumineuse situés nettement en-dessous du niveau de la bande interdite. Ces considérations nous ont conduit à procéder à une étude des effets photoélectriques des couches très minces de Zn S, dans un domaine d'énergie lumineuse compris entre 5 et 1,5 eV, contenant le niveau 3,66 eV, largeur de bande interdite de la structure cubique du Zn S (5)

2 - METHODES EXPERIMENTALES

Les expérimentations ont lieu "in situ" dans l'enceinte à vide de mesure et, après formation et stabilisation, la structure est éclairée, à travers un hublot en quartz, par un flux lumineux monochromatique issu d'un monochromateur à prisme en quartz, ce flux lumineux frappe l'électrode supérieure semi-transparente (Fig 8, chapitre 2)

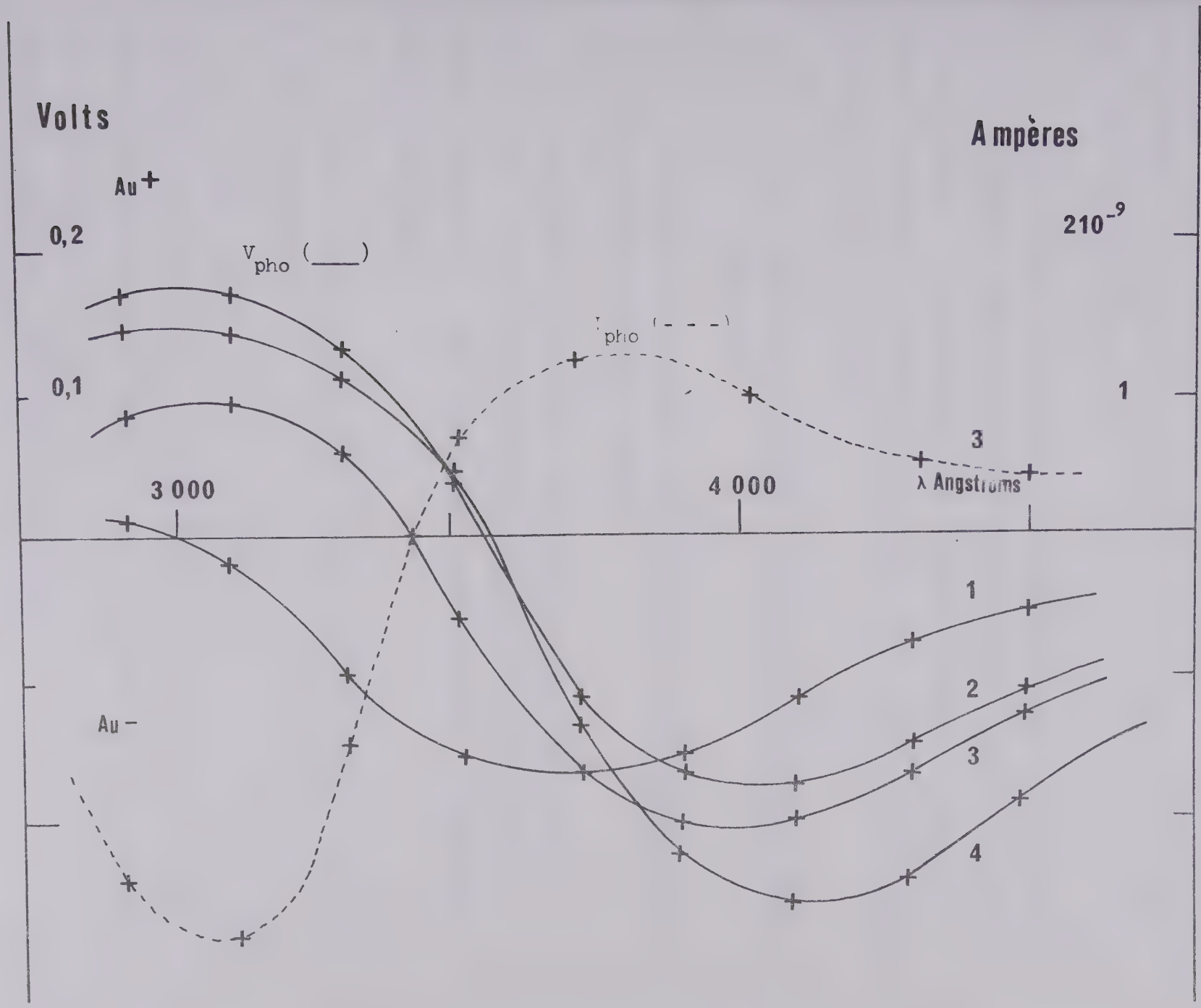
La tension photovoltaïque est mesurée avec un électromètre de forte résistance d'entrée ($R > 10^{14}\ \Omega$; Tékelec T.E. 981) ; le courant de court-circuit est mesuré avec un nanoampèremètre Métrix VX302 dont la résistance d'entrée (10 k Ω) est très inférieure à la résistance interne de la structure. Ces deux valeurs peuvent aussi être déduites des caractéristiques I =f(V) ; les indications sont égales dans les deux cas.

3 - RESULTATS EXPERIMENTAUX

3 - 1. EFFETS PHOTOVOLTAIQUES

Soumises à un rayonnement lumineux de longueur d'onde comprise entre 6 000 et 2 000 Å, ces structures présentent, d'une part, un effet photovoltaïque se traduisant par une tension photovoltaïque V_{pho} en circuit ouvert et par un courant I_{pho} en court-circuit, et d'autre part, une photoconduction se traduisant par un renforcement du courant de conduction.

Les caractéristiques $V_{pho} = f(\lambda)$ et $I_{pho} = f(\lambda)$ présentent une inversion de signe en fonction de la longueur d'onde (fig. 1). Nous sommes ainsi amenés à distinguer deux régions. Dans la région I , pour les fortes énergies ($h\nu > 3{,}6$ eV) l'électrode d'or a la polarité positive, de niveau voisin de 200 m V en circuit ouvert ; en court-circuit, le mouvement des électrons dans le diélectrique s'effectue de l'électrode d'or vers l'électrode d'aluminium. Dans la région II, pour les faibles énergies ($h\nu < 3{,}6$ eV), l'électrode d'or a la polarité négative, de niveau voisin de 200 mV en circuit ouvert ; en court-circuit, le mouvement des électrons dans le diélectrique s'effectue de l'électrode d'aluminium vers l'électrode d'or. Le point d'inversion des effets photovoltaïques, indépendant de la répartition spectrale de la source, dépend de l'épaisseur du diélectrique (fig. 1) et se déplace vers les faibles énergies lorsque l'épaisseur croît, ce qui montre que les processus responsables des effets photoélectriques dans les deux régions n'ont pas les mêmes variations dimensionnelles.



CHAPITRE 5 FIG. 1

3 - 2. CARACTERISTIQUES DE PHOTOCONDUCTION (I , V)

Les conventions de signes adoptées pour l'étude des caractéristiques de photo-conduction (I , V) sont les suivantes : l'électrode de base(Al) est prise comme référence des potentiels V ; le sens positif du courant I est celui qui correspond à un courant se dirigeant, dans le diélectrique, de l'électrode d'or vers l'électrode d'aluminium.

Les effets photovoltaïques, de rendements énergétiques très différents suivant les régions, conduisent également à des caractéristiques de conduction courant-tension I =f(V) différentes. Dans la gamme d'épaisseur étudiée, les courants d'obscurité ont été interprétés à partir d'une excitation Poole-Frenkel conforme aux théories de Hill (6).

3 - 2. 1. EFFET D'UN RAYONNEMENT LUMINEUX DE COURTE LONGUEUR D'ONDE- REGION I -

La figure 2 représente deux caractéristiques I = f (V) obtenues avec deux valeurs différentes du flux lumineux.

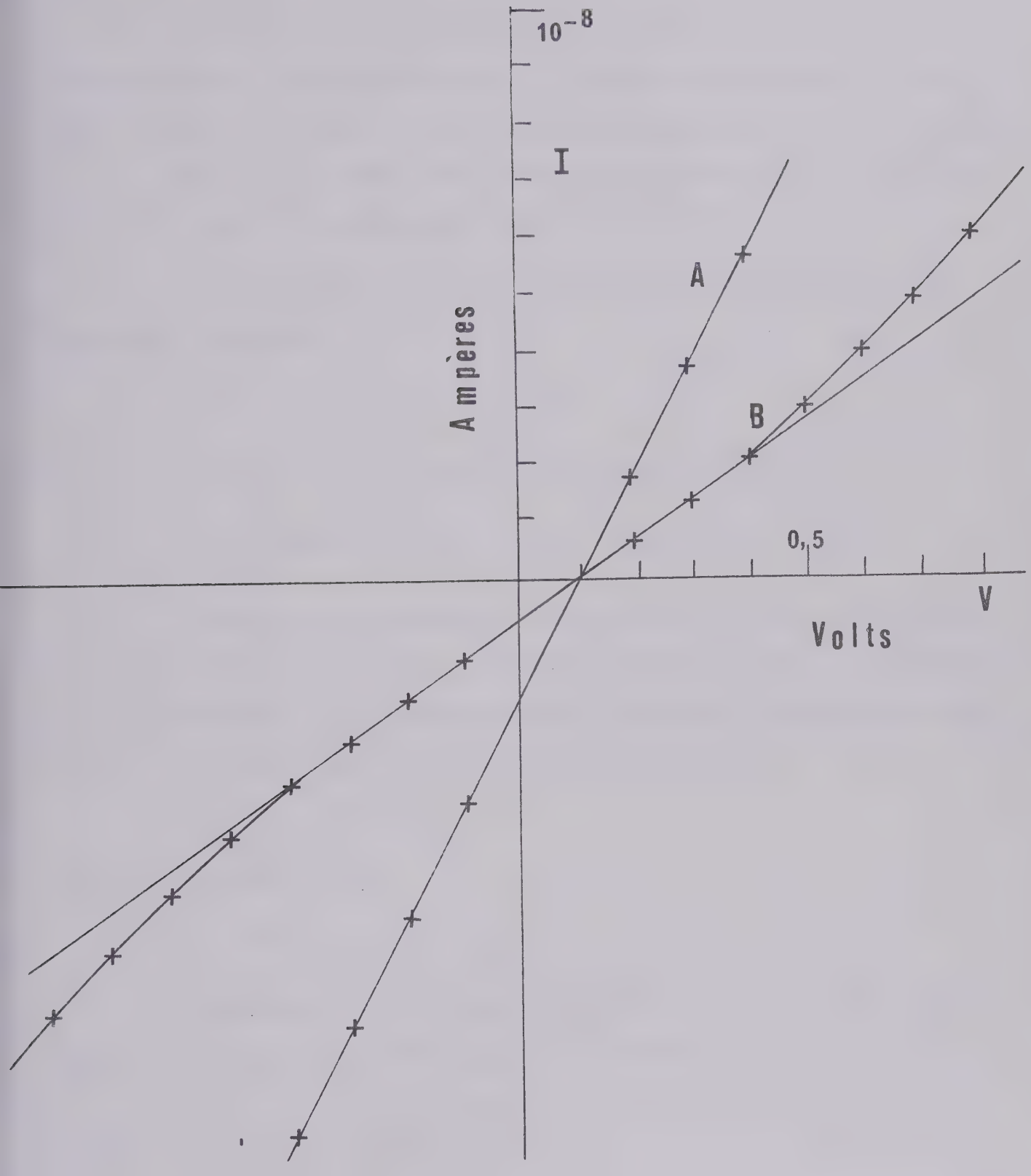
Pour les valeurs élevées du flux lumineux, la caractéristique est linéaire (fig. 2,A) ; le courant total mesuré I est alors très supérieur au courant d'obscurité I_{ob} et peut être confondu avec un courant I_{ph} engendré par l'irradiation lumineuse.

Dans ce domaine, nous pouvons déterminer expérimentalement l'équation de conduction et poser

$$1 \qquad I_{ph} = G_{ph} \ (V - V_o)$$

expression où la conductance G_{ph} est fonction linéaire du flux lumineux ; on constate que la tension V_o est égale à la valeur de saturation $V_{pho(\infty)}$ de la tension photovoltaïque en circuit ouvert à flux lumineux élevé (fig. 3). Le courant de court-circuit, obtenu pour V = 0 est égal à

$$2 \qquad I_{pho} = - G_{ph} V_{pho}$$



CHAPITRE 5 FIG. 2

c'est bien une fonction linéaire du flux lumineux comme G_{ph}, en conformité avec l'expérience.

Avec un niveau plus faible de flux lumineux (fig. 2,B), si nous qualifions de courant d'obscurité renforcé I_{ob} le courant Poole-Frenkel qui circule sous l'effet de la tension V et de la tension photovoltaïque V_{pho}, la différence $I - I_{ob}$ (où I est le courant total) donne une caractéristique $I_{ph} = f(V)$ linéaire, identique à celle obtenue pour les forts éclairements (éq. 1).

D'après sa définition, ce courant d'obscurité renforcé I_{ob} a pour expression théorique (7) .

$$3 \qquad I_{ob} = I_o \exp \frac{\beta}{kT} (V - V_{pho})^{1/2}$$

Le courant total I s'écrit alors d'après 1 et 3

$$I = I_{ph} + I_{ob} = G_{ph} (V - V_{pho}) + I_o \exp \frac{\beta}{kT} (V - V_{pho})^{1/2}$$

La figure (3) représente les variations de I_{pho} et V_{pho} en fonction du flux lumineux F ; on note que I_{pho} est proportionnel à F. Mais, pour les faibles tensions appliquées, le courant Poole-Frenkel est fonction linéaire de la tension (8), ce qui permet d'écrire la relation théorique simplifiée

$$I_{ob} = G_o (V - V_{pho})$$

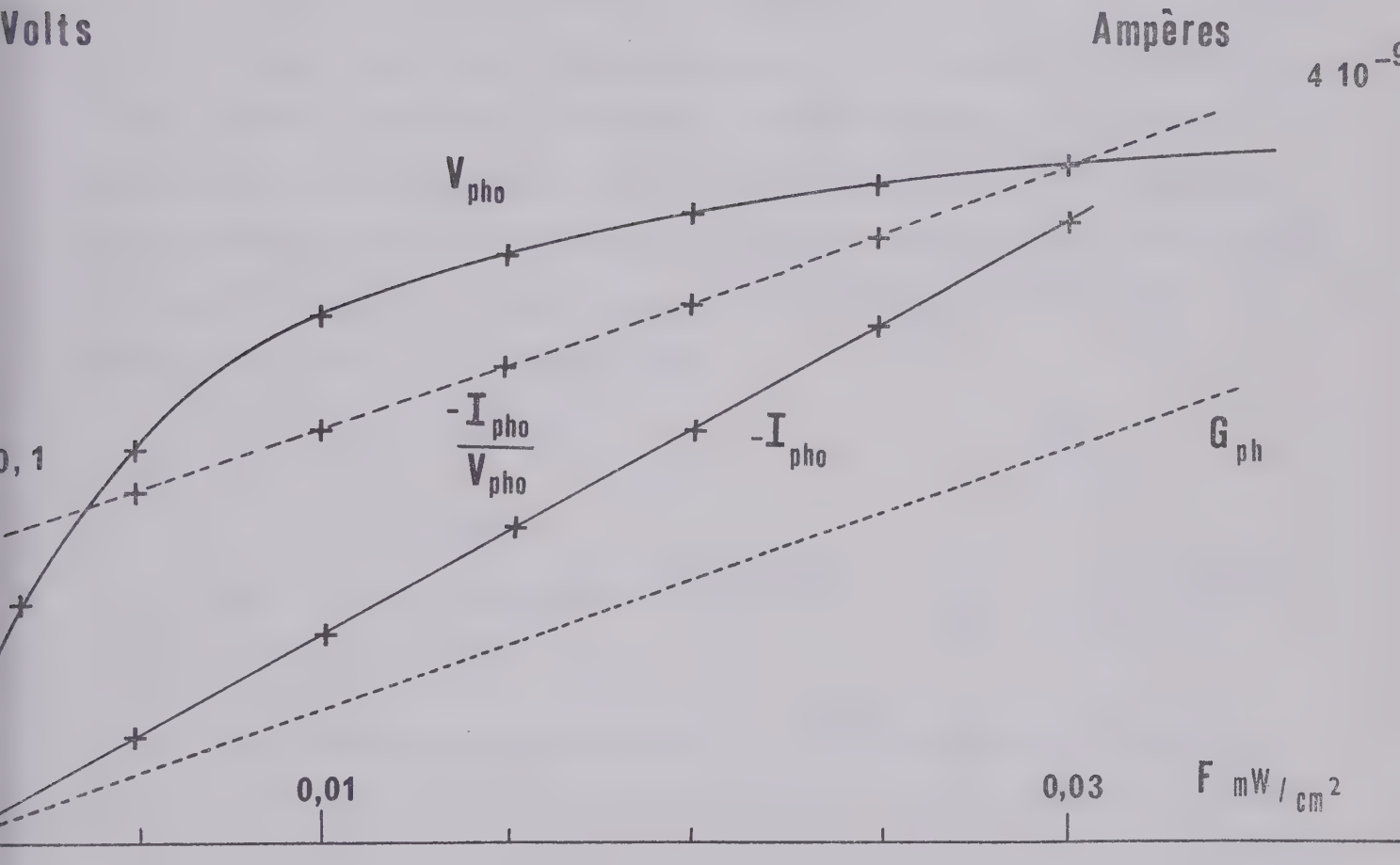
soit pour le courant total

$$4 \qquad I = (G_{ph} + G_o) (V - V_{pho})$$

On en déduit que la tension photovoltaïque en circuit ouvert V_{pho} est liée au courant de court circuit I_{pho} par la relation

$$5 \qquad V_{pho} = - \frac{I_{pho}}{G_{ph} + G_o}$$

en traçant la courbe $- \frac{I_{pho}}{V_{pho}}$ en fonction de flux lumineux F, nous obtenons, conformément à la relation théorique 5 , une droite (fig. 3) dont l'ordonnée à l'origine est G_o, ce qui nous permet de mesurer la conductance correspondant au



CHAPITRE 5 FIG. 3

courant d'obscurité. Cette valeur est telle que, pour les valeurs élevées du flux lumineux, G_o est négligeable devant G_{ph} ; une valeur approchée de la tension photovoltaïque en circuit ouvert est donc $V_{pho} = \frac{-I_{pho}}{G_{ph}}$ expression indépendante de F car I_{pho} et G_{ph} sont proportionnels au flux lumineux ; on retrouve bien la saturation observée et la formule 2 .

3 - 2. 2. EFFET D'UN RAYONNEMENT LUMINEUX DE GRANDE LONGUEUR D'ONDE - REGION II -

La figure 4 représente, pour une structure dont l'épaisseur de diélectrique est de 190 Å, la caractéristique d'obscurité $I_{ob} = f(V)$ (fig. 4,A) et une caractéristique obtenue sous éclairement, par un flux de longueur d'onde égale à 4 400 Å. On peut remarquer que, même pour les fortes valeurs du flux lumineux (10C fois plus élevé dans cette région que dans la région I), les caractéristiques de conduction (I, V) ne sont jamais linéaires. Une étude expérimentale générale montre qu'elles sont symétriques par rapport à l'origine d'un nouveau système de coordonnées (I' , V') défini par

$$I' = I - \frac{1}{2} I_{pho}$$

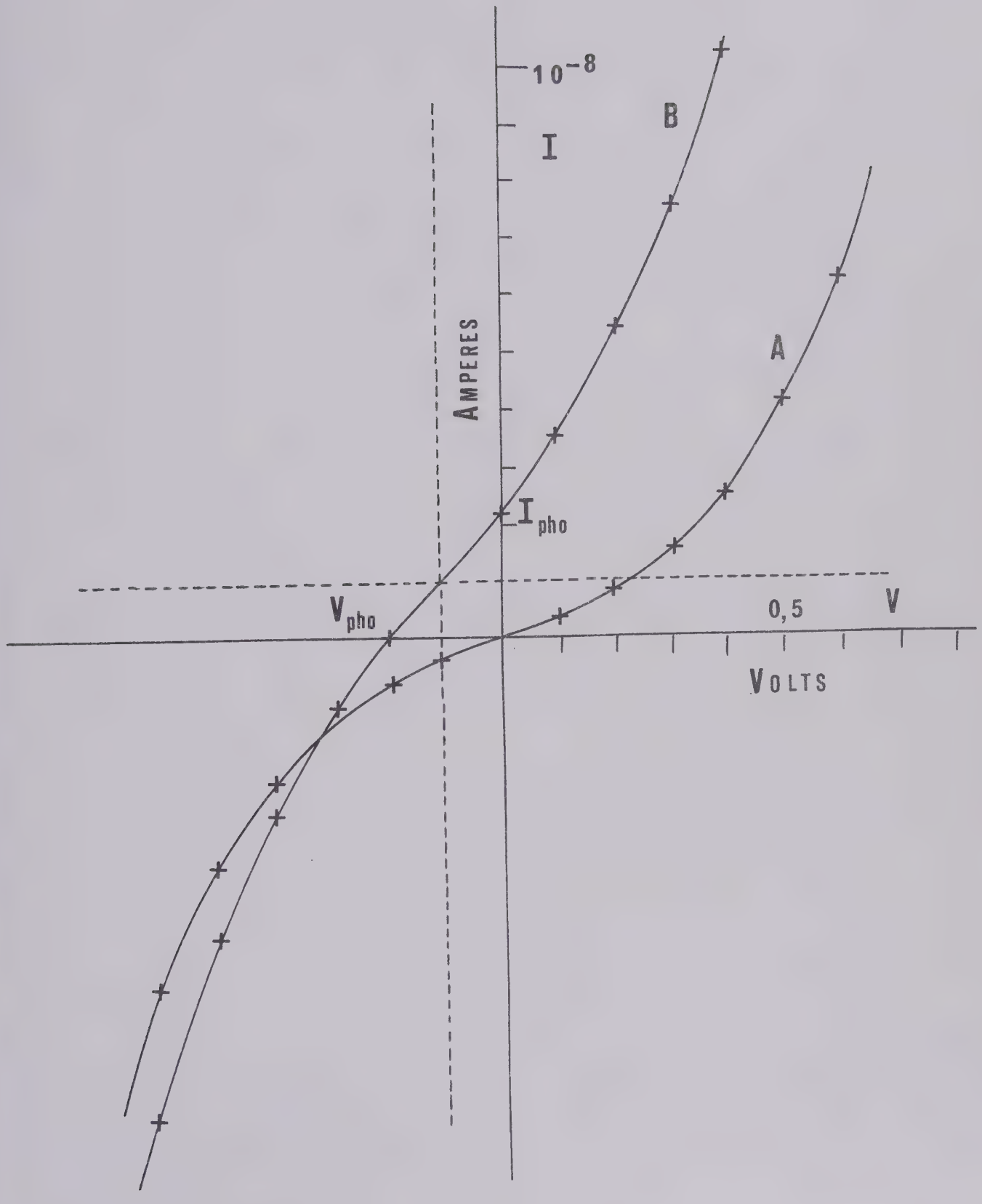
$$V' = V - \frac{1}{2} V_{pho}$$

où I_{pho} est le courant photo-induit en court-circuit et V_{pho} la tension photovoltaïque en circuit ouvert.

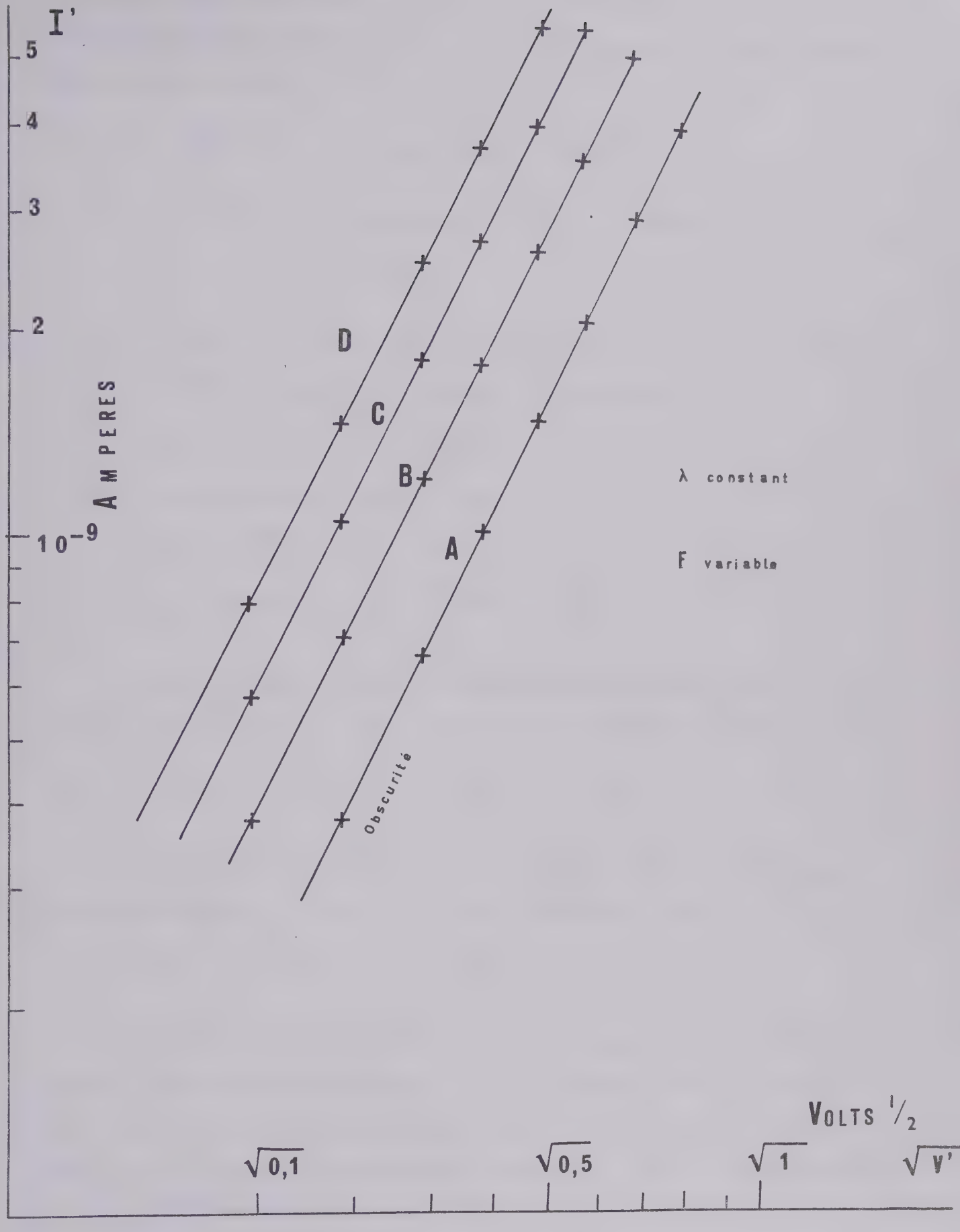
En traçant en coordonnées Log I', $V'^{1/2}$ les courbes de conduction, dans l'obscurité et sous éclairement, nous obtenons des droites qui ont toutes la même pente (fig. 5) ; l'augmentation du flux lumineux entraîne simplement une translation des caractéristiques.

Ces courbes symétriques sont représentées pour $V > \frac{V_{pho}}{2}$ par la loi expérimentale

$$6 \qquad I' = I_o \exp \frac{\beta}{kT} (V')^{1/2} \times (1 + K(F))$$



CHAPITRE 5 FIG. 4



CHAPITRE 5 FIG. 5

où K est un paramètre dépendant du flux lumineux qui rend compte de la translation des caractéristiques. En coordonnées I, V, on peut écrire la loi expérimentale de conduction sous la forme

$$I - \frac{I_{pho}}{2} = I_o (1 + K) \exp \frac{\beta}{kT} \left(V - \frac{V_{pho}}{2}\right)^{1/2}$$

Cette formule fait apparaître d'une part, le courant

8 $$I_{ob} = I_o \exp \frac{\beta}{kT} \left(V - \frac{V_{pho}}{2}\right)^{1/2}$$

qui est le courant d'obscurité lorsque la structure est soumise à une tension positive $V - \frac{V_{pho}}{2}$, d'autre part, un courant photoélectrique

9 $$I_{ph} = K I_o \exp \frac{\beta}{kT} \left(V - \frac{V_{pho}}{2}\right)^{1/2}$$

Le courant total I s'écrit d'après 7 8 9

pour $V > \frac{V_{pho}}{2}$

10 $$I = I_o (1 + K) \exp \frac{\beta}{kT} \left(V - \frac{V_{pho}}{2}\right)^{1/2} + \frac{I_{pho}}{2}$$

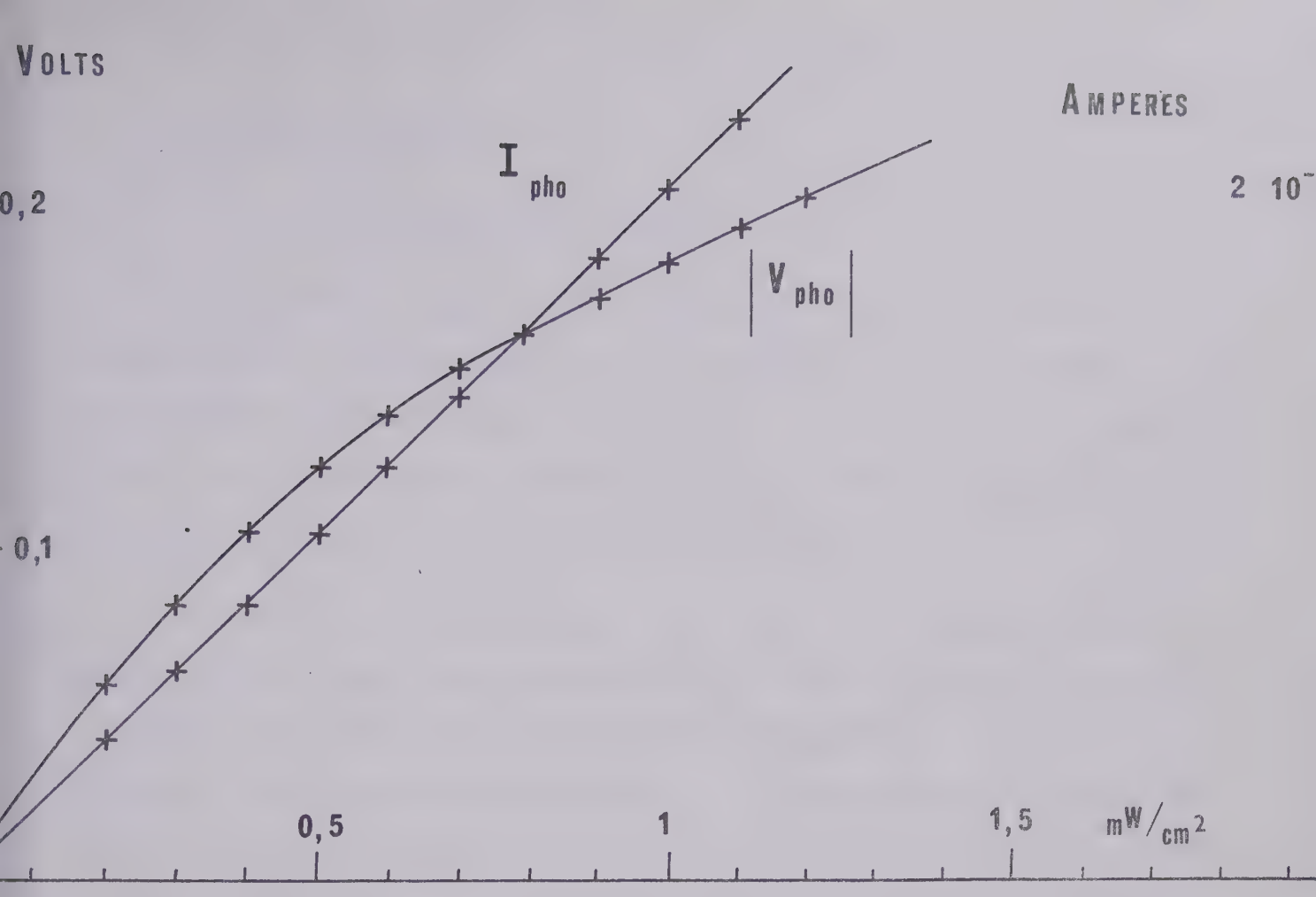
Si nous admettons la réalité physique des courants I_{ob} et I_{ph}, ils changent de sens lorsque $V - \frac{V_{pho}}{2}$ s'annule, d'où l'expression de I pour $V < \frac{V_{pho}}{2}$

11 $$I = - I_o (1 + K) \exp \frac{\beta}{kT} \left(-V + \frac{V_{pho}}{2}\right)^{1/2} + \frac{I_{pho}}{2}$$

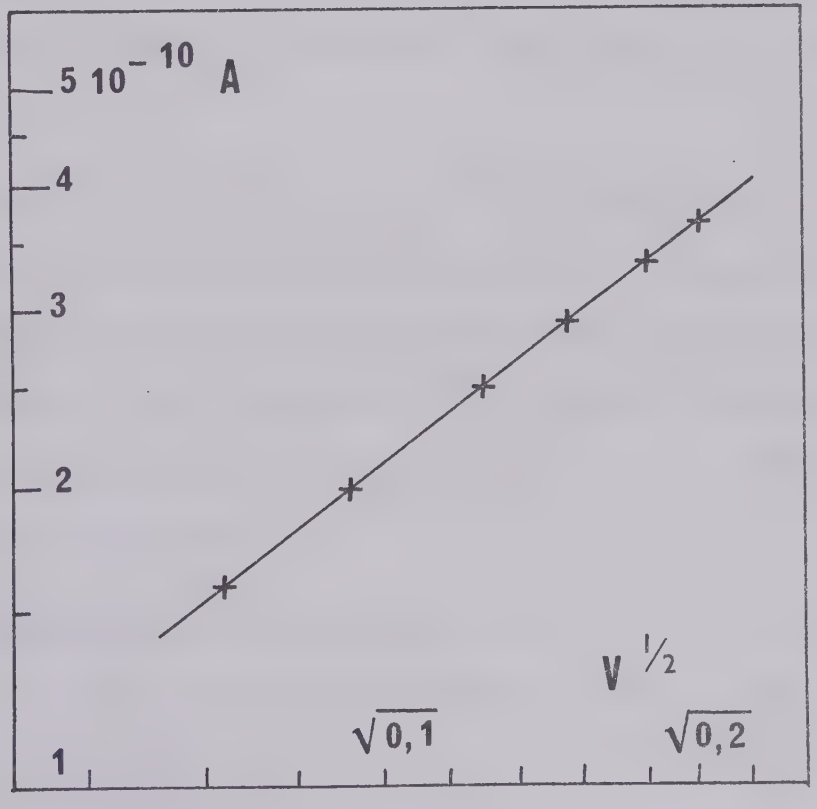
L'expression de la tension photovoltaïque en circuit ouvert V_{pho} s'obtient en portant I = 0 et $V = V_{pho}$ dans l'équation 11. Soit :

12 $$\frac{I_{pho}}{2} = I_o (1 + K) \exp \frac{\beta}{kT} \left(- \frac{V_{pho}}{2}\right)^{1/2}$$

Les variations expérimentales de I_{pho} et V_{pho} en fonction du flux lumineux sont représentées sur la figure (6 A) ; on remarque que si le courant de court-circuit I_{pho} est fonction linéaire du flux lumineux, la tension V_{pho} ne présente pas la saturation rapide obtenue précédemment (fig. 3). La connaissance expérimentale des lois de variations de I_{pho} et V_{pho} en fonction du flux lumineux et de la valeur du paramètre K permettent de tracer les variations de $\text{Log} \frac{I_{pho}}{2(1+K)}$ en fonction de $\left(|V_{pho}|\right)^{1/2}$ (fig. 6,B) ; la valeur expérimentale de la pente de la droite obtenue est égale à $\frac{\beta}{kT \sqrt{2}}$, en bonne cohérence avec l'équation 12 .



A



B

CHAPITRE 5 FIG. 6

4 - ESSAI D'INTERPRETATION

4 - 1. IDENTIFICATION DES PHENOMENES

De nombreux travaux ont été publiés au sujet des effets photovoltaïques dont plusieurs récents articles de synthèse (9) (10). Un effet photovoltaïque ordinaire suppose toujours l'existence d'un champ électrique interne, capable de créer un mouvement de porteurs libres photoexcités dans la bande de conduction d'un isolant ou d'un semi-conducteur.

D'autres auteurs, qui ont étudié l'effet photovoltaïque dans le sulfure de zinc lorsqu'il se présente soit sous forme de cristaux (11) soit en couches minces (12) (13) (14) en géométrie "coplanaire" ou "sandwich", admettent que la tension photovoltaïque, qui est dite anormale, est due à des défauts cristallins engendrés par la coexistence des structures ZnS β (cubique) et ZnS α (hexagonale). Un renversement du signe de la tension photovoltaïque est aussi observé (15) avec deux maximums centrés sur les longueurs d'onde 3350 et 3410 Å correspondant aux largeurs de bande (3,66 et 3,7 e V) du ZnS en phases α et β .

Un effet de renversement du signe de la tension photovoltaïque a été observé dans d'autres structures "sandwich" (16) mais l'interprétation proposée postulait la génération d'électrons photo-excités dans les électrodes métalliques et leur transport dans le diélectrique ; les seuils d'émission, donnés par la relation de Fowler (17) permettent dans ce cas la détermination des barrières de potentiel diélectrique-métal.

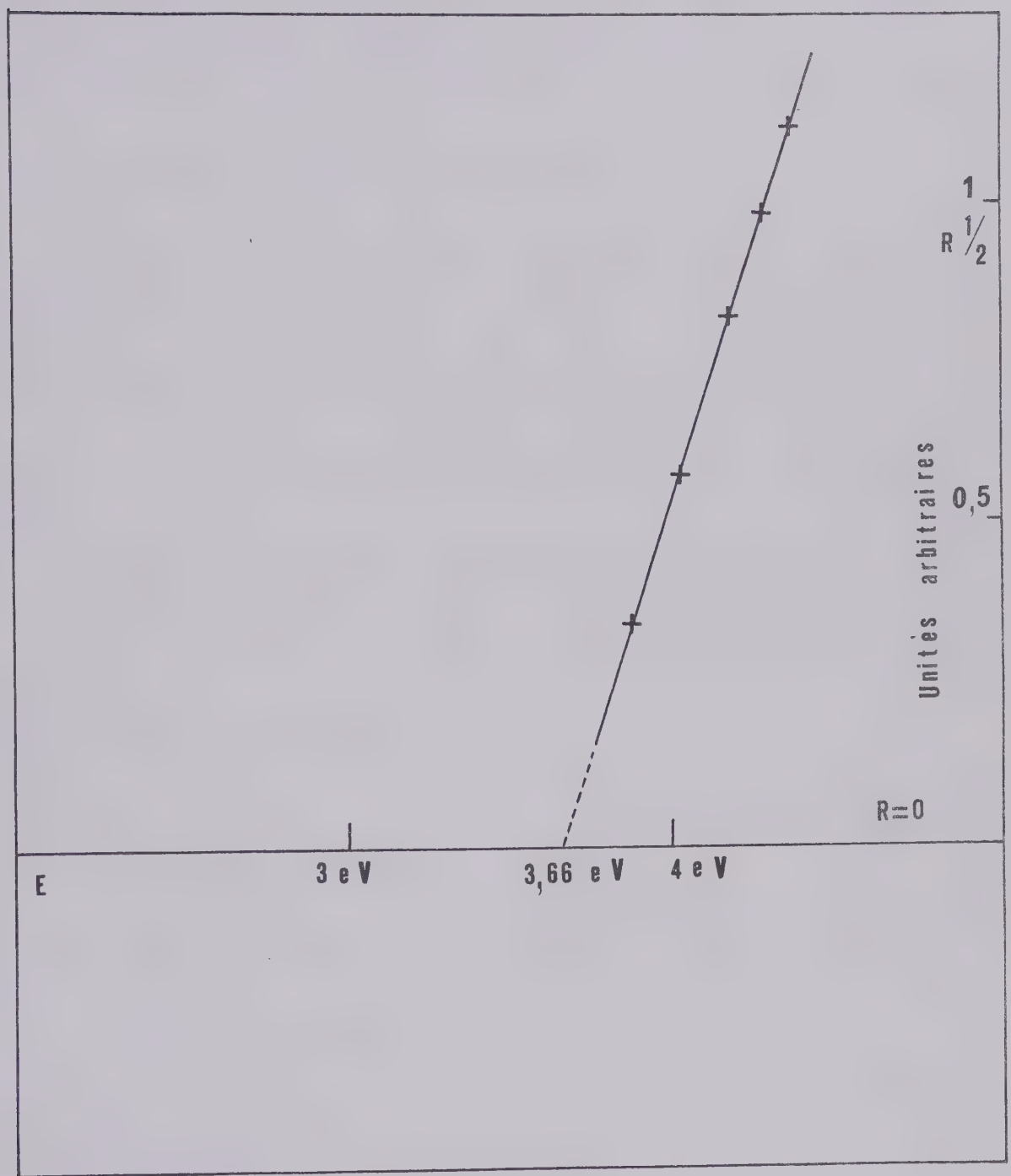
Les phénomènes que nous observons ont des aspects qualitativement voisins des travaux cités ; nous sommes cependant amenés à écarter l'hypothèse d'effets photovoltaïques liés à des dislocations ou à des hétérogénéités du réseau cristallin qui provoquent par exemple la présence de champs électriques internes opposés dans les phases cubiques et hexagonales du sulfure de zinc (18), pour les raisons suivantes : l'étude en diffraction électronique montre une

structure micro-cristalline constituée d'une seule phase (ZnS β) (19) et les maximas de photoconduction en fonction de l'énergie du rayonnement lumineux ne sont pas centrés sur les largeurs de bande 3,7 et 3,66 eV des phases α et β du ZnS, mais sur des valeurs qui dépendent de l'épaisseur du diélectrique et de la répartition spectrale de la source alors que le caractère homogène du sulfure de zinc a été établi (8).

L'existence d'effets photovoltaïques dont les caractéristiques courant de court-circuit - tension en circuit ouvert relèvent des mêmes formulations mathématiques que les processus de photoconduction suggèrent plutôt, comme dans le cas des jonctions p - n (9) (10) que les deux phénomènes ont pour origine commune une variation de la densité des porteurs libres (électrons dans la bande de conduction, trous dans la bande de valence), induite par le rayonnement lumineux (20). L'existence du champ électrique interne ($E = \frac{\psi AU - \psi AL}{e\,d}$) permet la circulation d'un courant de dérive photoélectrique proportionnel au flux lumineux. La décroissance du flux lumineux due à l'absorption crée un courant de diffusion photoélectrique qui s'ajoute à ce courant de dérive. En circuit ouvert, la tension photovoltaïque résultant de la répartition des porteurs libres provoque l'apparition d'un ccurant de conduction égal et opposé aux courants d'origine photoélectrique (21)

Lorsque l'énergie des photons est supérieure à la largeur de bande du ZnS ($h\nu > 3,66$ e V) la photoexcitation s'effectue par des transitions inter-bandes, comme nous l'avons montré dans une étude précédente (22) en recherchant le seuil énergétique de l'effet photovoltaïque induit par le rayonnement lumineux de grande énergie (proche ultra-violet) (fig 7)

Pour les faibles énergies lumineuses ($h\nu < 3,66$ e V) la translation des caractéristiques de conduction Poole Frenkel dans le système Log I, $(V')^{1/2}$ induite par le rayonnement lumineux suggère une photoexcitation Poole Frenkel d'électrons au-dessus de la barrière coulombienne comme l'ont montré A.K. Jonscher et A.A. Ansari (4) lors de l'étude des photo-courants dans le monoxyde



CHAPITRE 5 FIG. 7

de silicium. En effet, comme le font remarquer ces auteurs, une photoexcitation d'électrons au-dessus de la barrière entourant les centres coulombiens provoque une variation continue de la translation des caractéristiques en fonction de l'énergie h ν des photons incidents, sans apparition de seuil énergétique, alors que des transitions à l'intérieur de la bande interdite à partir de niveaux pièges, provoquerait une variation non continue avec seuil ou palier.

4 - 2. TRANSITIONS INTERBANDES PHOTOINDUITES

Lorsque l'énergie des photons du rayonnement lumineux est supérieure à la largeur de bande du ZnS β (3,66 e V), des électrons photoexcités passent dans la bande de conduction en créant un trou dans la bande de valence.

L'expression de la photoconductivité "ordinaire" donnée par R.H. Bube (3) s'écrit $\sigma_{ph} = e \mu \tau g$, pour un type de porteur avec τ : durée de vie du porteur

et g : nombre de porteurs photoexcités, proportionnel au flux lumineux.

La photoconductance G_{ph}, qui en résulte est proportionnelle au flux lumineux.

Le courant de photoconduction total s'écrit

$$I_{ph} = G_{ph} V + I_{pho}$$

avec I_{pho} : courant de court-circuit

Lorsque I_{ph} n'est plus très supérieur au courant d'obscurité, le courant total s'écrit

$$I = I_o \exp \frac{\beta}{kT} (V)^{1/2} + G_{ph} V + I_{pho}$$

Lorsque la tension est faible, le courant d'obscurité Poole-Frenkel est linéaire et peut s'écrire (8)

$$I_{ob} = G_o V$$

La tension photovoltaïque en circuit ouvert s'exprime en posant $I = 0$, soit

$$0 = (G_o + G_{ph}) (V_{pho}) + I_{pho}$$

soit $$V_{pho} = - \frac{I_{pho}}{G_o + G_{ph}}$$

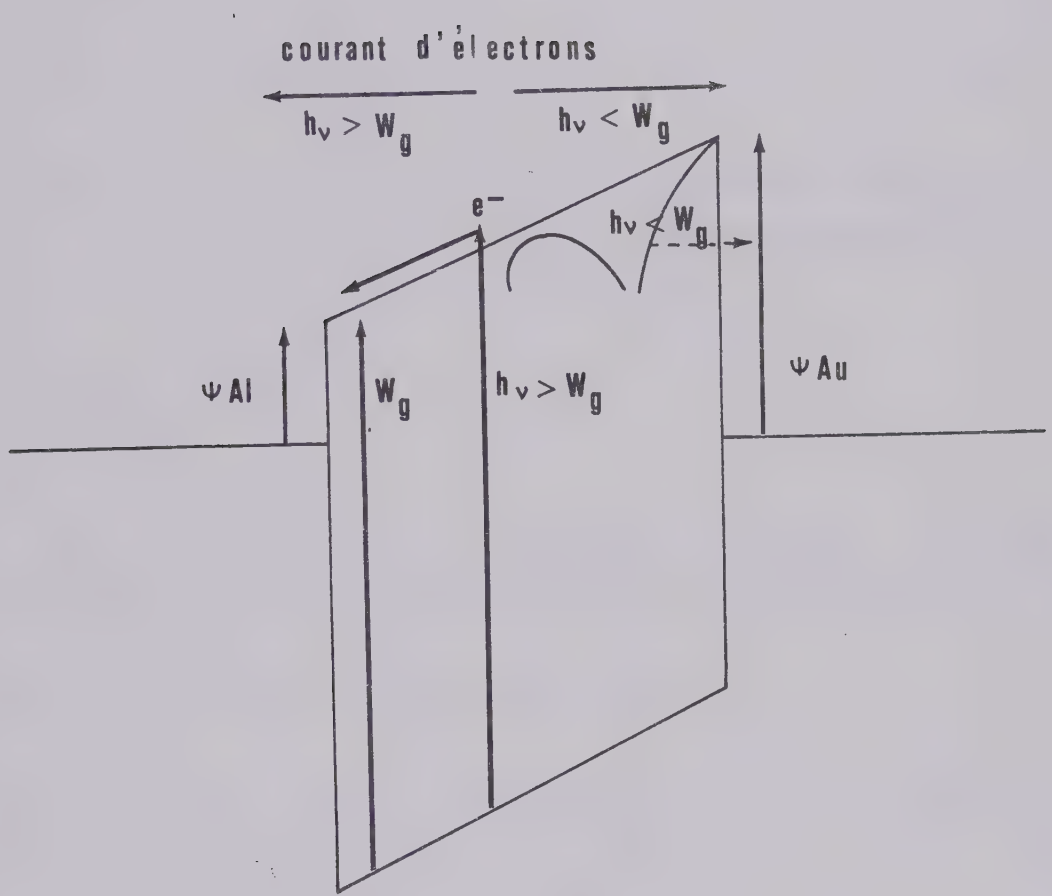
Le rapport $\frac{I_{pho}}{V_{pho}} = G_o + G_{ph}$ est bien une fonction linéaire du flux lumineux comme on l'a observé expérimentalement.

4 - 3. PHOTOEXCITATION POOLE-FRENKEL

4 - 3. 1. ASPECT PHENOMENOLOGIQUE

Lorsque l'énergie du rayonnement lumineux est inférieure à la largeur de bande du ZnS, des électrons peuvent être photoexcités au-dessus de la barrière coulombienne créée par les centres donneurs, soit traverser celle-ci par effet tunnel photoassisté (8), le deuxième processus étant le plus probable, étant donné les résultats obtenus en conduction. Comme l'absorption du rayonnement lumineux par le diélectrique entraîne une décroissance du taux de photoexcitation à mesure qu'on s'approche de l'électrode inférieure, il s'établit pour toute valeur du flux lumineux un équilibre dynamique des électrons qui tend à attirer des électrons au voisinage de l'électrode d'or qu'ils atteignent par effet tunnel, alors que d'autres électrons photoexcités peuvent quitter celle-ci. En court-circuit, le courant photoinduit traduisant ces mouvements d'électrons correspond donc à un transport apparent d'électrons en direction de l'électrode d'or comme on l'a observé. (Fig. 8)

En l'absence de champ extérieur appliqué, cette modulation dimensionnelle du taux de photoexcitation entraîne la modification dimensionnelle des densités de porteurs libres dans les centres ; l'équilibre électrique exige la création d'une tension V_o négative aux effets antagonistes de ceux de la photoexcitation qui, produisant un processus de conduction Poole-Frenkel afin que le courant total soit nul, provoque une translation des caractéristiques de photoconduction (I , V) sur l'axe des tensions.



CHAPITRE 5 FIG. 8

4 - 3. 2. PHOTOCONDUCTION POOLE FRENKEL

Le courant Poole-Frenkel observé dans l'obscurité résulte d'une excitation thermique d'électrons soit au-dessus de la barrière coulombienne créée par les impuretés soit, plus vraisemblablement, à travers celle-ci par effet tunnel assisté (8). Si on appelle n_i la densité de sites d'impuretés, le nombre de porteurs n est donné par (7)

$$n_{1,2} = n_i \exp\left(-\frac{E_c}{kT} \pm \frac{\beta}{kT}(V)^{1/2} \right)$$

Dans le cas où le champ appliqué est suffisamment élevé pour négliger l'effet des porteurs se déplaçant contre le champ électrique, le courant s'exprime par la formule d'émission Poole-Frenkel (7)

$$I = I_o \exp \frac{\beta}{kT} (V)^{1/2}$$

Sous l'effet d'une radiation lumineuse d'énergie $h\nu$, un certain nombre de porteurs peuvent être photoexcités, leur nombre s'écrit sous la forme

$$n_{ph} = N (F , \nu) \exp \left(- \frac{E_c}{kT} + \frac{\beta}{kT} (V)^{1/2} \right)$$

dans laquelle N (F , ν) représente la fonction d'interaction entre le rayonnement et les porteurs photoexcitables du diélectrique.

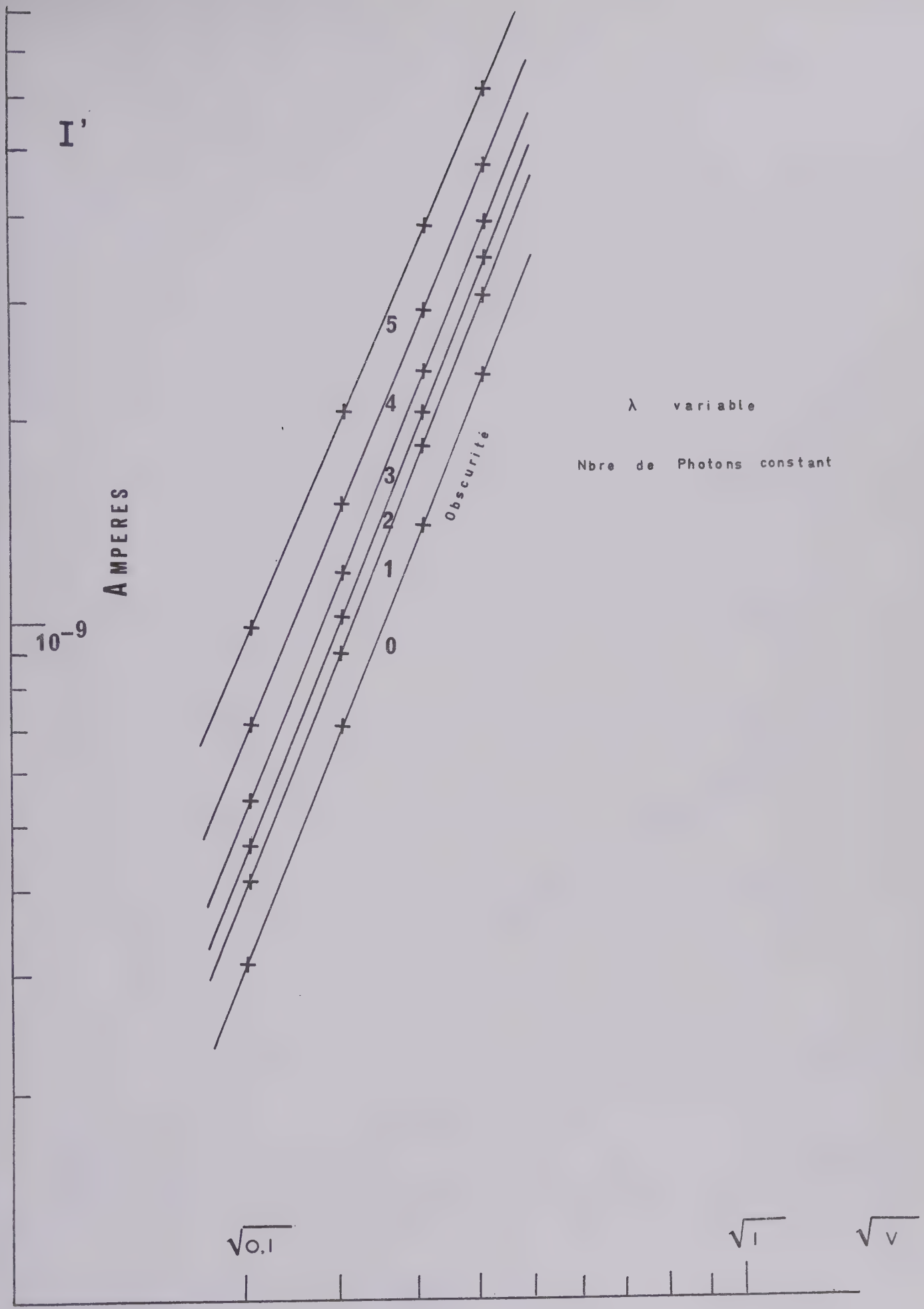
Le courant photoélectrique qui en résulte devient

$$I_{ph} = K (F , \nu) \quad I_o \exp \frac{\beta}{kT} (V)^{\frac{1}{2}}$$

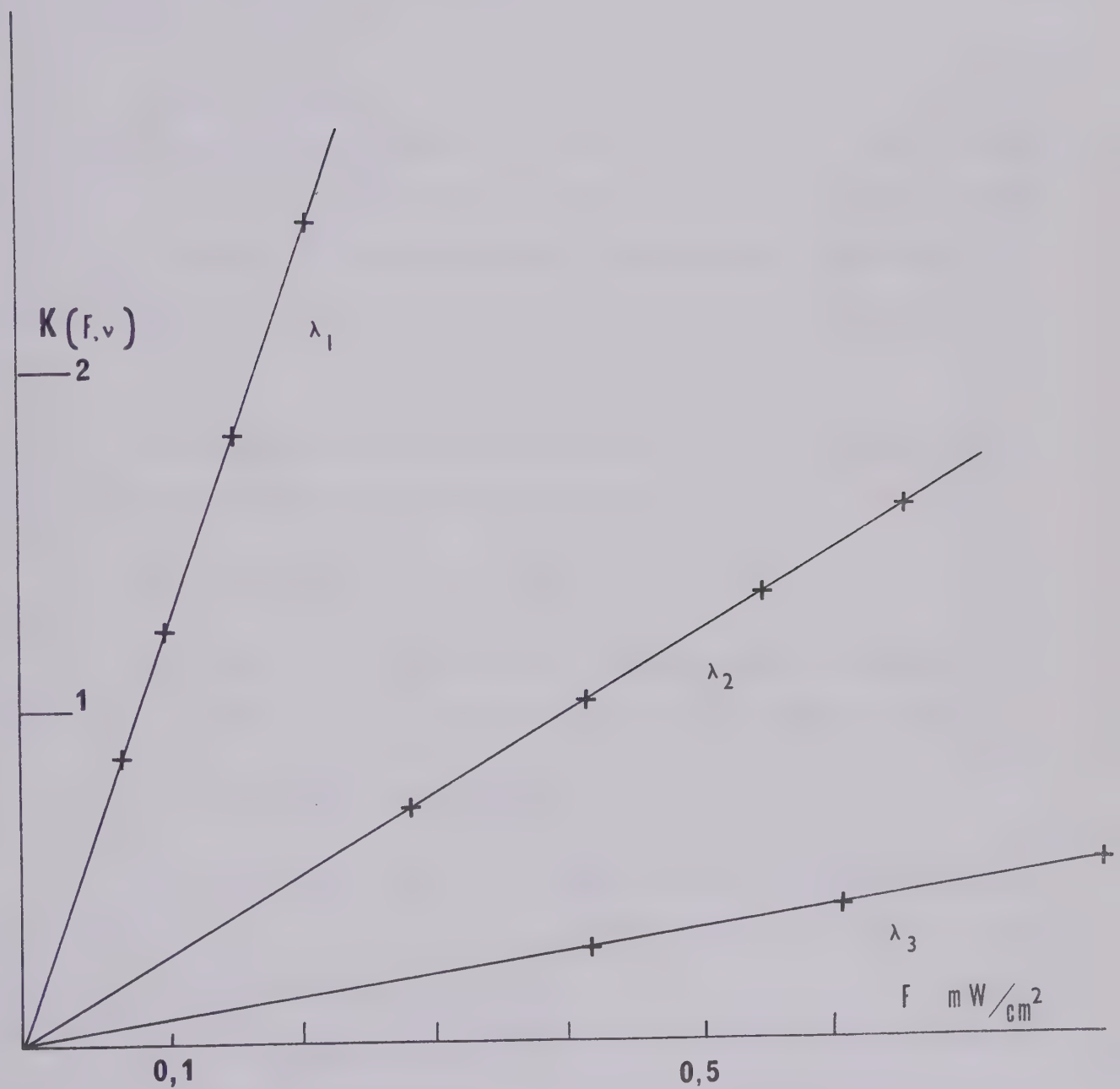
K (F , ν) peut être qualifié de paramètre d'interaction entre le rayonnement et les porteurs photoexcitables.

Le courant total s'écrit :

$$I = I_o \exp \frac{\beta}{kT} (V)^{1/2} \ (1 + K (F , \nu))$$



CHAPITRE 5 FIG. 9



CHAPITRE 5 FIG. 10

Le paramètre d'interaction K (F , ν) peut être déduit facilement des caractéristiques Log I' , $V'^{\frac{1}{3}}$. En effet, les variations du flux lumineux, soit à longueur d'onde constante et nombre de photons incidents variable, soit à longueur d'onde variable mais nombre de photons incidents constant, se traduisent par une translation des caractéristiques Log I' , $V'^{\frac{1}{2}}$ sans affecter leur pente (fig. 6) (fig. 9).

La fig. 10 montre les variations du paramètre K (F , ν) avec le flux lumineux pour plusieurs longueurs d'onde. Dans tous les cas expérimentaux étudiés, K (F , ν) est proportionnel au nombre de photons incidents, c'est-à-dire que le nombre de porteurs photoexcités est directement proportionnel au nombre de photons incidents dans le domaine énergétique considéré (de 1,5 à 3 e V).

Le courant de photoconduction Poole-Frenkel peut s'écrire, comme dans le cas d'une photoconduction "ordinaire" (3).

$I_{ph} = k F$ où F est le flux lumineux.

Ces effets sont masqués lorsque l'énergie lumineuse dépasse 3,66 e V par l'effet de transitions interbandes de rendement très supérieur (22).

4 - 3. 3. EFFETS PHOTOVOLTAIQUES

Nous avons représenté, sur la figure 11, le diagramme énergétique de la structure Al / ZnS / Au dans le cas de la photoexcitation Poole Frenkel, lorsque la structure est en court circuit.

Si nous admettons que, pour ce domaine d'énergie lumineuse inférieure à la largeur de bande du ZnS le courant photoélectrique est dû, comme le courant d'obscurité, à un effet tunnel assisté, la décroissance du taux de photoexcitation en fonction de la pénétration dans le diélectrique entraîne des variations locales des densités de porteurs libres. Si on appelle courant de photoexcitation le mouvement des porteurs activés à travers les barrières

coulombiennes, nous remarquons que les conditions aux limites, en particulier l'égalité des courants aux raccordements Al / ZnS et ZnS / Au, supposent l'existence d'un autre mouvement de charge, que nous appelons courant de déviation I_d. La continuité du courant toal I est obtenu à partir des compensations dimensionnelles entre les deux courants introduits. Le mouvement des porteurs photoexcités est plus important à l'interface ZnS / Au qu'à l'interface Al / ZnS, ce qui a pour conséquence un mouvement de porteurs par excitation Poole Frenkel plus important au raccordement Al / ZnS pour assurer la continuité du courant. Ce résultat est bien en accord avec le sens de la tension photo voltaïque observée puisqu'il faut appliquer une tension négative sur l'électrode d'or pour annuler le courant total, c'est-à-dire créer un courant électronique d'excitation Poole-Frenkel de l'or vers l'aluminium.

En considérant les propriétés électriques et diélectriques du ZnS, nous pouvons postuler que ce courant de déviation est un courant d'émission Poole Frenkel dont la formulation mathématique s'écrit

$$I_d = I_o \exp \frac{\beta}{kT} (V_d)^{1/2}, \text{ en appelant } V_d \text{ la tension équivalente}$$

photoinduite responsable du courant I_d.

Si l'existence du courant de déviation est imposée par les conditions de raccordement d'interface, la tension V_d détermine par sa présence le régime d'équilibre électrostatique dans le volume du diélectrique.

Le courant total que nous observons s'écrit alors, lorsque la tension appliquée est V

$$I = (1 + K (F, \nu)) I_o \exp \frac{\beta}{kT} (V - V_d)^{1/2} + I_{phl} \qquad \text{pour } V > V_d$$

expression dans laquelle I_{phi} représente le courant de photoexcitation pour $V < V_d$ on obtient l'expression similaire

$$I = - (1 + K (F, \nu)) I_o \exp \frac{\beta}{kT} (- V + V_d)^{1/2} + I_{phl}$$

En court circuit le courant I_{pho} s'écrit

$$I_{pho} = (1 + K(F, \nu))\, I_o \exp \frac{\beta}{kT} (- V_d)^{1/2} + I_{phl}$$

Les conventions de signe adoptées entrainent $V_d < 0$, d'où

$$I_{pho} = (1 + K(F, \nu))\, I_o \exp \frac{\beta}{kT} (|V_d|)^{1/2} + I_{phl}$$

L'égalité des courants de photoexcitation I_{phi} et de "déviation" Poole Frenkel entraîne

$$I_{pho} = 2\ I_{phl}$$

En circuit ouvert, la tension photovoltaïque observée V_{pho} est celle qui annule le courant total, soit

$$0 = -(1 + K(F, \nu))\, I_o \exp \frac{\beta}{kT} (- V_{pho} + V_d)^{1/2} = \frac{I_{pho}}{2}$$

L'égalité

$$(1 + K(F, \nu))\ I_o \exp \frac{\beta}{kT} (- V_{pho} + V_d)^{1/2} = \frac{I_{pho}}{2}$$

entraîne $V_{pho} = 2\ V_d$

Nous obtenons, pour le courant total I_T, une expression conforme aux résultats expérimentaux.

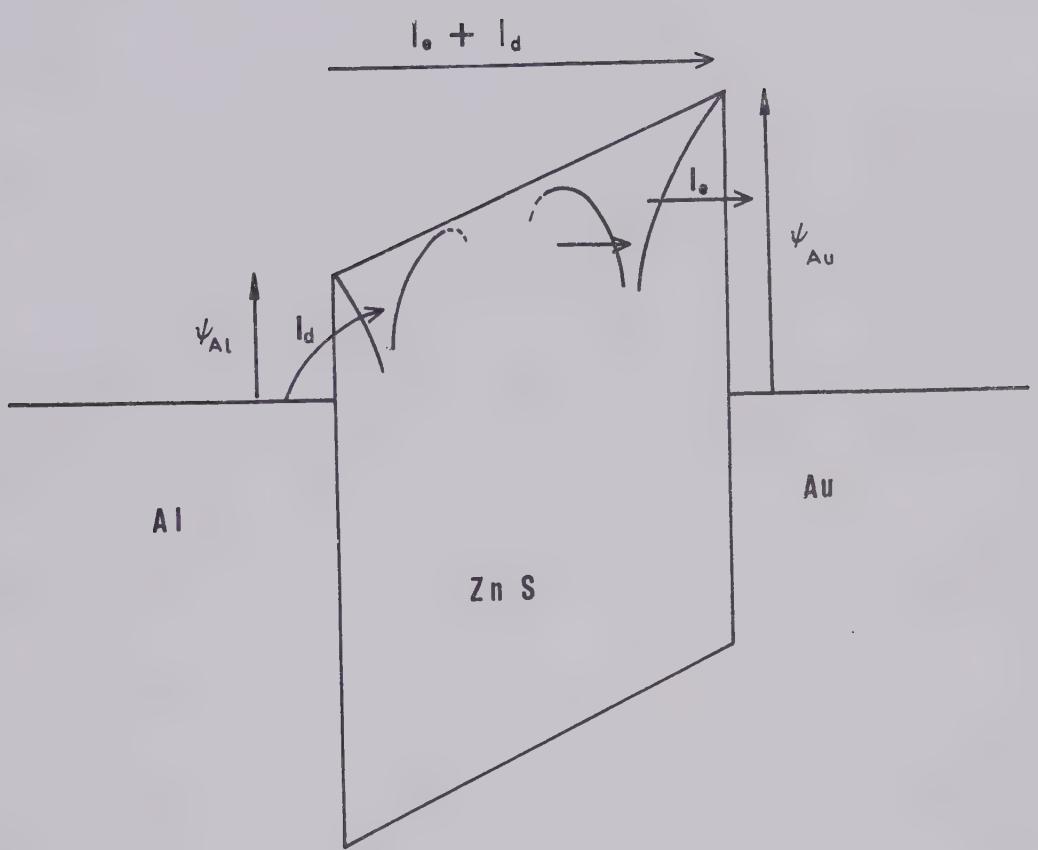
$$I_T = (1 + K(F, \nu))\ I_o \exp \frac{\beta}{kT} \left(V - \frac{V_{pho}}{2}\right)^{1/2} + \frac{I_{pho}}{2}$$

pour $V > \frac{V_{pho}}{2}$

et

$$I_T = -(1 + K(F, \nu))\ I_o \exp \frac{\beta}{kT} \left(- V + \frac{V_{pho}}{2}\right)^{1/2} + \frac{I_{pho}}{2}$$

pour $V < \frac{V_{pho}}{2}$



CHAPITRE 5 FIG. 11

4 - 3. 4. VARIATIONS THERMIQUES DU PHOTOCOURANT

La Fig 12 représente les variations thermiques des courants d'obscurité et de photoconduction Poole-Frenkel entre + 100 ° C et - 50 ° C.

Si les variations thermiques du courant d'obscurité que nous observons sont conformes aux prévisions théoriques telles qu'elles ont été définies au chapitre 4, par contre les variations thermiques du photocourant ne relèvent pas de ces équations et supposent de nouvelles hypothèses ; cette situation a déjà été évoquée par certains auteurs (4) qui étudiaient les effets de photoexcitation dans le monoxyde de silicium

En effet, si à température élevée les pentes des variations du logarithme du courant d'obscurité et du photocourant en fonction de la racine carrée de la tension appliquée sont identiques, à la précision des mesures près, par contre à basse température, l'écart entre les deux pentes est notable et nous conduit à introduire une température effective du photocourant $T + T_o$ supérieure à la température T mesurée, afin de tenir compte de l'excitation optique des porteurs (23).

La variation du photocourant est ainsi représentée par la loi expérimentale

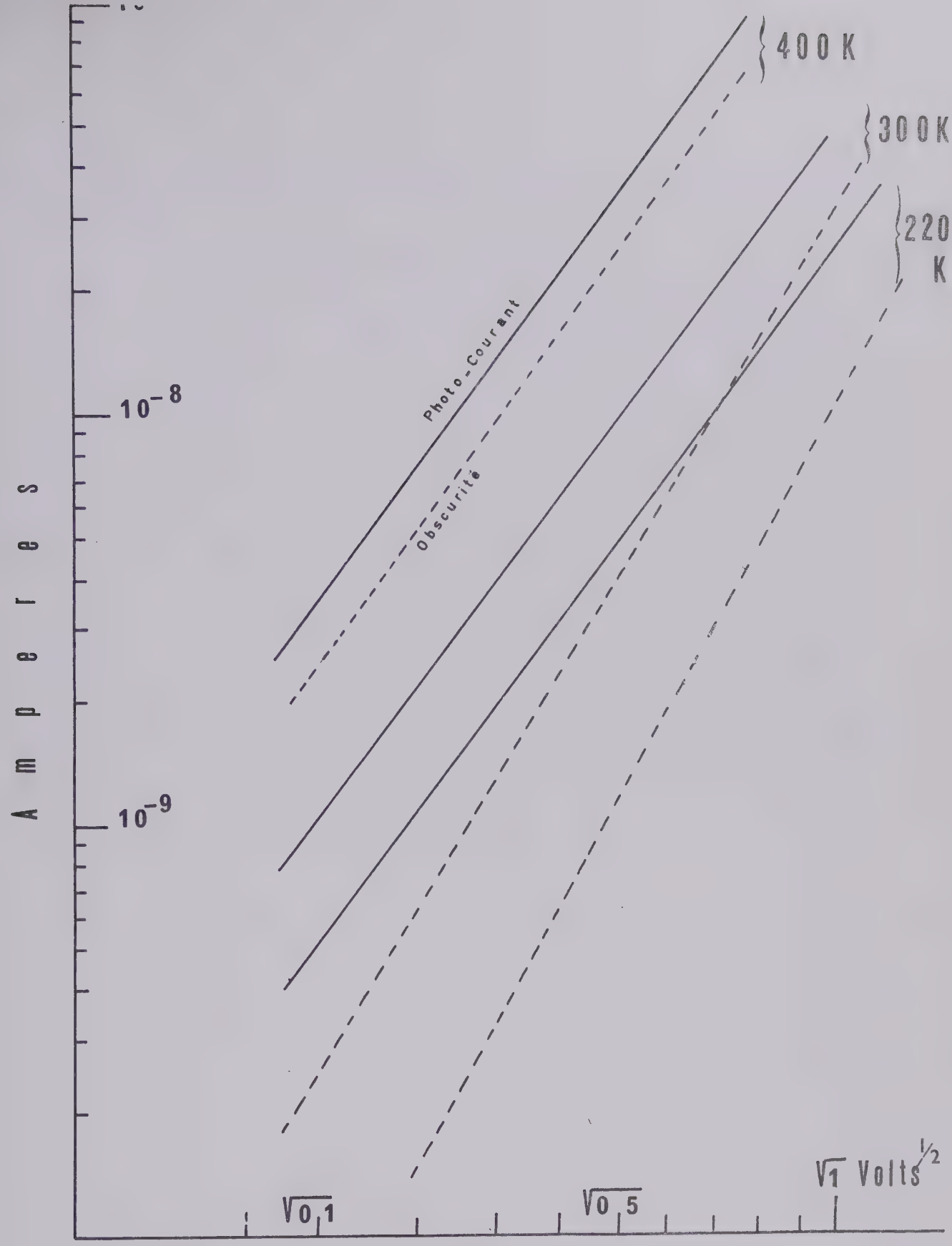
$$\text{Log} \frac{I'}{I_o} = \frac{\beta}{(T + T_o)} (V')^{1/2}$$

L'introduction du paramètre T_o , entraîne une différence dans la pente des caractéristiques Log I' $(V')^{1/2}$ essentiellement sensible aux basses températures (4)

5 - CONCLUSION

Les résultats présentés dans ce chapitre confirment les hypothèses avancées lors de l'étude des propriétés électroniques.

Dans le domaine des énergies lumineuses situé au dessus de la largeur de la bande interdite du ZnS β dont on a déterminé expérimentalement une valeur (22) en bon accord avec d'autres auteurs (24), des effets photoélectriques dont ce diélectrique à structure microcristalline est le siège impliquent l'homogénéité de cette couche mince dont les caractéristiques sont,



CHAPITRE 5 FIG. 12

comme nous l'avons montré aux chapitres précédents, très proches de celles du ZnS massif.

L'existence d'une photoexcitation dont les variations expérimentales sont décrites par une émission Poole-Frenkel dans le domaine énergétique situé en-dessous de 3,66 e V est bien cohérente avec une distribution de centres coulombiens responsables de la conduction observée dans l'obscurité ; dans ce domaine d'énergie lumineuse, les résultats obtenus pour les faibles épaisseurs (fig 1) qui ne laissent pratiquement apparaître que la photoexcitation Poole-Frenkel supposent, comme nous l'avons postulé au chapitre 2, que la zone critique d'épaisseur inférieure à 200 Å renferme une densité de centres plus importante que celle de la zone supérieure en raison des étapes initiales de leur croissance où l'isoépitaxie n'est pas avancée, ce qui conduit à une structure lacunaire géométriquement régulière induisant les propriétés spécifiques observées dans l'étude des paramètres diélectriques et de la conduction d'obscurité.

CONCLUSION

L'utilisation de la pulvérisation cathodique pour le dépôt de l'électrode de base et du diélectrique présente bien les avantages spécifiques que laissent prévoir les conditions théoriques relatives à cette méthode particulière de dépôt sous vide. Les couches obtenues présentent après stabilisation, sous l'action de variations cycliques de température et d'un champ électrique appliqué, une parfaite reproductibilité des caractéristiques diélectriques et électroniques en ce qui concerne les paramètres physiques extérieures ; en particulier, cette stabilité des structures n'est pas affectée par des séjours à l'air ambiant ; au stade actuel de nos expériences, des couches qui ont séjourné à l'air libre depuis deux années conservent toujours les mêmes caractéristiques de conduction et de photoconduction sans qu'une dispersion, supérieure à la précision des mesures ait pu être observée.

Les propriétés diélectriques, ainsi que les processus de conduction conduisent à l'élaboration d'un modèle dimensionnel de croissance en accord avec les premières hypothèses de Laville Saint Martin (1) (Fig 1)

Le dépôt du diélectrique sur l'électrode de base par pulvérisation conduit à une épaisseur critique de première espèce d'environ 150 Å, de type lacunaire, favorisant la présence d'impuretés provenant soit des gaz résiduels de l'enceinte, soit du gaz réactif ; au delà de cette zone, la croissance est homogène et la couche présente les propriétés macroscopiques du matériau massif (2) (Fig 1)

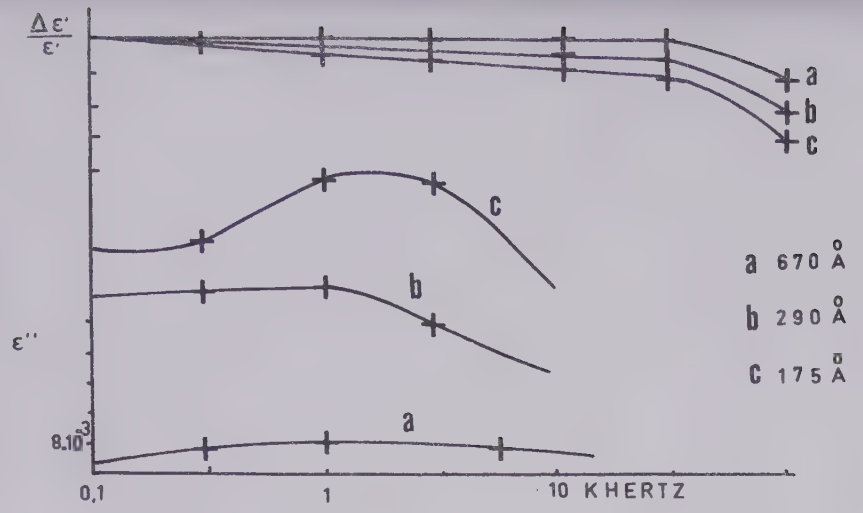
La cinétique de conduction, de type Poole-Frenkel, conforme aux théories de Hill concernant l'effet tunnel thermiquement assisté à travers une barrière coulombienne (3) suppose l'existence de centres pièges ionisés. En raison des conditions expérimentales utilisées pour l'obtention

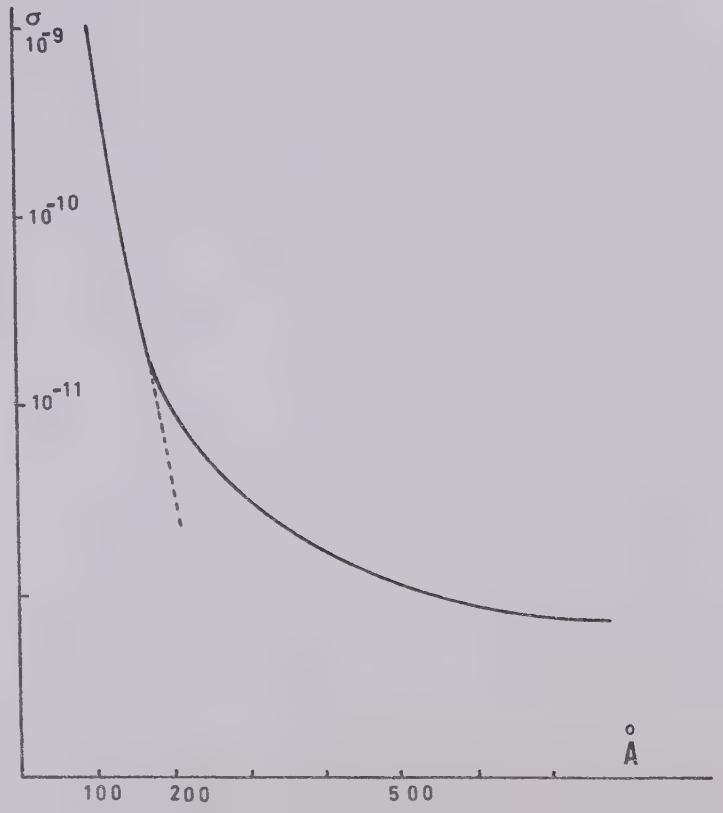
du diélectrique, nous pouvons penser que la présence de ces centres coulombiens est déterminée par l'absorption d'ions issus du gaz réactif ; nous avons néanmoins conservé la méthode de pulvérisation avec excès d'hydrogène sulfuré afin d'éviter la présence de zinc excédentaire, liée à des réactions incomplètes dans le plasma (4) dues à des fluctuations de pression du gaz réactif qui pourrait entraîner une mauvaise reproductibilité des résultats expérimentaux.

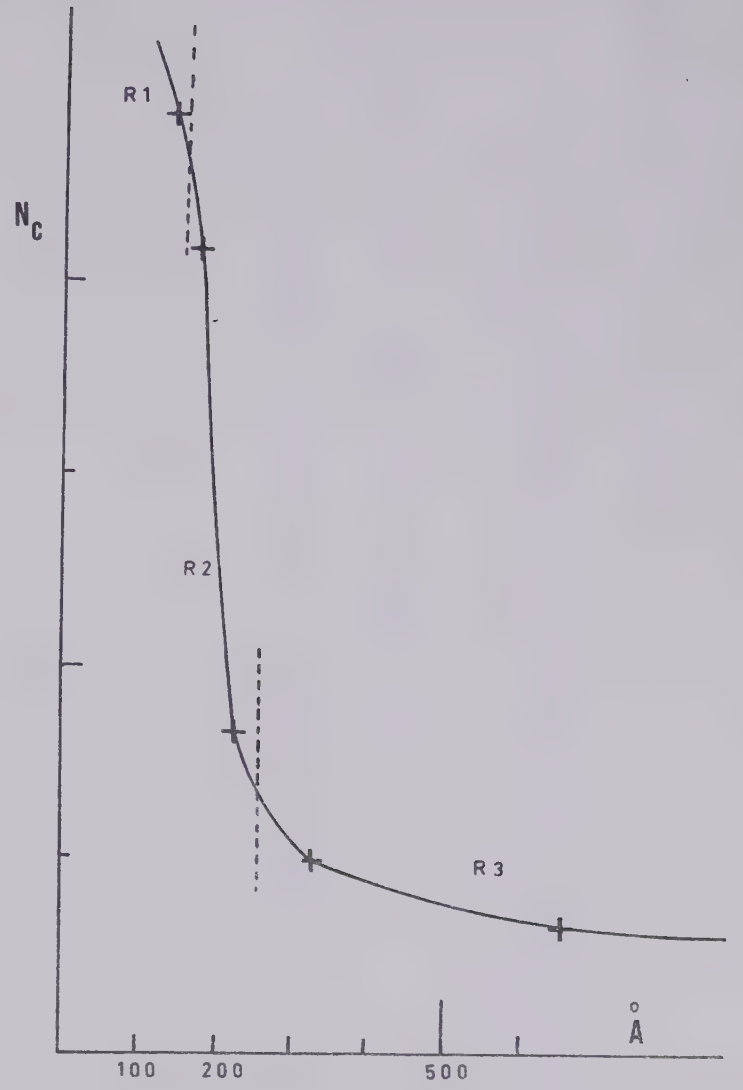
Si l'existence des effets photovoltaïques observés pour les fortes énergies lumineuses et liés à des transitions interbandes peut être qualitativement comparé aux effets observés dans les jonctions p - n, nous avons mis en évidence *l'existence d'effets photovoltaïques liés à une photoexcitation des centres coulombiens* (5) dont les formulations expérimentales du courant de court circuit et de la tension en circuit ouvert sont du type Poole-Frenkel. Cet effet se trouve d'ailleurs renforcé pour les couches très minces puisque la densité de centres coulombiens ionisables y est plus importante (Fig 1)

L'ensemble de ces résultats conduit à l'élaboration d'un modèle de bande des structures sandwich Al / ZnS / Au dont le diélectrique comportant une densité de centres pièges ionisés présente les perturbations locales classiques Poole-Frenkel de la bande interdite (6)

La réalisation de dispositifs multicouches élaborées à partir de couches très minces de ZnS (150 Å) séparées par une faible couche métallique semi transparente reproduisant l'interface métal-diélectrique doit permettre d'obtenir une structure dont les effets photovoltaïques soient cumulatifs dans une gamme de longueur d'onde située à l'intérieur du spectre visible.







CONCLUSION FIG. 1

Chapitre 1

(1) C. VAUTIER, D. CARLES, Bull. Soc. Fr. Mineral. Cristallogr. 95 (1972) 731-743

(2) N.F. MOTT, Phil. Mag. 17 (1968) 1259

(3) M.H. COHEN, M. FRITZCHE et S.R. OVSHINSKY, Phys. Rev. Letters 22 (1969) 1065

(4) J.G. SIMMONS, J. Appl. Phys. 34,9 (1963) 2581-2590

(5) A. ROSE, Phys. Rev. 97 (1955) 1538

(6) N.F. MOTT and R.W. GURNEY, "Electronic processes in Ionic crystals" 2nd ed Chap. V
Oxford University Press Fair Lawn New Jersey (1948)

(7) J. FRENKEL, Tech Phys. 5 (1938) 685

(8) W. SCHOTTKY, Physik. 3. 15 (1914) 872

(9) T.S. MOSS, G.J. BURRELL, B. ELLIS, Semi conducter opto-electronics (Butterworths 1973) 153-160.

Chapitre 2

(1) L. HOLLAND, G. SIDDALL, Vacuum. 3,245 (1953) 375

(2) G.S. ANDERSON, W.N. MAYER, G.K. WEHNER, J. Appl. Phys. 33 (1962) 2991

(3) P.D. DAVIDSEE, L.I. MAISSEL, J. Appl. Phys. 37 (1966) 574

(4) J.M. SEEMAN, Symposium, 1 st Symposium on the deposition of thin films by sputtering, Rochester (1966)

(5) N.E. PLESHIVTSEV, Inst. Exp. Tech. 5 (1965) 925

(6) LAVILLE SAINT-MARTIN, thèse de Doctorat es-sciences 1969 Strasbourg

(7) J. POMPEI, 1er Symposium européen sur la Pulvérisation cathodique, Toulouse (1969)

(8) G.K. WEHNER, Proc. 5th Int. Conf of Ioniz. Phen In gases MUNICH 2 (1961) 1156

(9) J. POMPEI, 2nd Symposium on the deposition of thin films by sputtering ROCHESTER (1967)

(10) J.H. CASH, J.A. CUNNIINGHAM, J.P. KEENE, 2nd Symposium on the deposition of thin films by sputtering Rochester (1967)

(11) P. LOSTIS, Revue d'optique th. et exp. 1 (1959)

(12) A. PIEL, G. FLEURY, A. TOSSER, Mesures Juillet / Août (1973) 37-39

(13) H. MURRAY, A. TOSSER, Thin Solid Films 17 (1973) 75-83

(14) P. BUGNET, J. DEFORGES et S. DURAND, J. Phys D : Appl. Phys. 6 (1973) 1986-90

(15) S. TOLANSKY, Surface Microtopography. Interscience New York (1960)

(16) J. VANRENTERGHEM, Thèse de Docteur Ingénieur ROUEN (1970)

(17) G. SIDDALL Thin Films Microelectronics p. 23 (Ed L. HOLLAND) CHAPMAN and HALL LONDON (1965)

(18) K.L. CHOPRA, Thin Film phenomena, Mc Graw Hill New York (1969) 466

(19) L.J. ERICKSON et W.T. PERIA, Thin Solid films 5 (1970) 303

(20) R.M. GOLDSTEIN et S.E. WIGGINGTON, Thin Solid films 3 (1959) R41

(21) G. PERNY, L. LAVIELLE, B. LAVILLE SAINT MARTIN et M. SARROCA, Thin Solid Films 10 (1972) 173-183

(22) A. TOSSER, G. FLEURY, H. MURRAY, Thin Solid Films 15 (1973) 259-273

Chapitre 3

(1) A. TOSSER, Thèse de DOCTORAT D'ETAT CAEN (1967)

(2) A. TOSSER, G. FLEURY, H. MURRAY, Thin Solid Films 15 (1973) 259-273

(3) A.F.W. WILLOUGHBY and F.C. YUEN, Thin Solid Films 13 (1972) 199-205

(4) P. BUGNET, J. DEFORGES et S. DURAND, J. Phys. D : Appl Phys 6 (1973) 1986-90

(5) H. MURRAY, A. TOSSER, Thin Solids Films, 22 (1974) 37-44

(6) H. MURRAY, A. TOSSER, Thin Solid Films 17 (1973) 75-83

(7) P.J. HARROP and D.S. CAMPBELL, Handbook of Thin film technology Mc Graw Hill, New York (1969)

(8) A. TOSSER, P. THUREAU, Le Journal de physique 28 (1967) 642-652

(9) B. LAVILLE SAINT MARTIN, Thèse de DOCTORAT D'ETAT (1969) Strasbourg

(10) L. LAVIELLE, B. LAVILLE SAINT MARTIN et G. PERNY, Thin Solid Films 8 (1971) 245-262

(11) H. FROLICH, theory of dielectrics, Oxford University Press, Fair Lawn N. J. (1948)

(12) K.S. COLE et R.H. COLE. J. chem. Phys. 9 (1941) 341

(13) GEVERSM, Philips Res. Rept. 1 279 (1946)

(14) C. KITTEL, Introduction à la Physique de l'état Solide, DUNOD PARIS (1972)

(15) G. PERNY, B. LAVILLE SAINT MARTIN, 1er Symposium européen sur la pulvérisation SFITV Toulouse 1969

Chapitre 4

(1) M. AVEN, C.A. MEAD, APPL. Phys. Lett. 7 (1965) 8-11

(2) J. DEFORGES, S. DURAND, P. BUGNET, Congrès international sur les couches minces, SFITV Cannes (France) 1970

(3) G. MARCHAL, le Journal de Physique 31 (1970) 681-689

(4) J.G. SIMMONS, J. Appl. Phys 34, 9 (1963) 2581-2590

(5) A. ROSE, Phys Rev. 97 (1955) 1538

(6) N.F. MOTT and R.W. GURNEY, Electronic processes in Ionic Crystals, 2nd ed Chap V, Oxford University Press Fair Lawn New Jersey (1948)

(7) W. SCHOTTKY, Physik Z, 15 (1914) 872

(8) J. FRENKEL, Phys. Rev. 54 (1938) 657

(9) R.M. HILL, Thin Solid films 8 (1971) R 21-R 24

(10) J.G. SIMMONS, Phys. Rev. 155,3 (1967) 657-660

(11) W. FRANG, "WKB Methods", in Tunneling Phenomena in solids Plenum Press New York (1969)

(12) R.H. FOWLER and L.W. NORDHEIM, Proc. Rog. Soc. (London) A 119 (1928) 173-181

(13) R.M. HILL, Thin Solid films, 12 (1972) 367-381

(14) J. FRENKEL, Z. Physik 35 (1926) 652

(15) H.H. POOLE, Lond Edinb. Dubl. Phil Mag. 33 (1916) 112

(16) A. TOSSER, Electron. letters 4 (1968) 9-10

(17) H. MURRAY, A. TOSSER, Thin Solid Films 22 (1974) 37-44

(18) A. SERVINI and A.K. JONSCHER, Thin Solid Films 3 (1969) 341-365

(19) R.M. HILL, Phil Mag. 23 (1971) 59-86

(20) B. LAVILLE SAINT MARTIN, Thèse de doctorat ès sciences physiques Strasbourg (1969)

(21) A. TOSSER, G. FLEURY, H. MURRAY, Thin Solid Films 15, (1973) 259-273

(22) K.L. CHOPRA, Thin Film Phenomena, Mc Graw Hill New York (1969)

Chapitre 5

(1) D. L. GREENAWAY and Gunther HARBEKE, Optical properties and Band structures of semi conductors Pergamon Press LONDON (1ç68) p. 34

(2) L. LANDAU et E. LIFCHITZ, Mécanique Quantique, Editions MIR Moscou (1967) p. 158

(3) R.H. BUBE, Photoelectronic materials and devices, Van Nostrand Company New York (1965) p. 102

(4) A.K. JONSCHER and A.A. ANSARI, Phil mag. 23 (1971) 205-223

(5) P. ECKELT, Physica status Solidi 23 (1967) 307-312

(6) R.M. HILL, Phil Mag. 23 (1971) 59-86

(7) R.M. HILL, Thin Solid films 1 (1967) 39-69

(8) H. MURRAY, A. TOSSER, Thin Solid films 22 (1974) 37-44

(9) T.S. MOSS, G.J. BURREL, B. ELLIS, Semi-conductor Opto-electronics (Butherworths) 1973 153-160

(10) P. RAPPAPORT and J. J. WISOCKI, Photoelectronic materials and devices Van Nostrand company New York (1965) chapitre 6

(11) R. SCARMOZZINO, J. Appl. Phys 43 11 (1972) 4652-4657

(12) J. BENOIST, P. BENALLOUL et R. DAVID, Thin Solid films 8 (1971) 123-131

(13) A. GAGLIANO, B. KRAMER, H. KALLMANN, J. Phys. Chem. Solids 28 (1967) 737-740

(14) G. MARCHAL and W. PALZ, Phys. Stat. Sol. 2 (1970) K 257

(15) G. SHACHAR, Y. BRADA, and I.T. STEINBERGER, J. Appl. Phys. 41, 12 (1970) 4938-4941

(16) K.L. CHOPRA, Solid state Electron. 8, (1965) 715

(17) K.L. CHOPRA, Thin film phenomena Mac Graw Hill New York (1969) 520-525

(18) G. SCHACHAR et Y. BRADA, J. Appl. Phys. 41 (1970) 3127

(19) H. MURRAY, A. TOSSER, Thin Solid films (à paraître)

(20) J. TAUC, Photo and thermoelectric effects in semi-conductors (Pergamon Press London 1962) p. 95-98

(21) R. H. BUBE, Photoconductivity of solids (John Wiley and Sons New York (1960) p. 377

(22) H. MURRAY, A. TOSSER, Electron. Let. 9 (1973) 491-493

(23) A. K. JONSCHER, J. Phys. C., Solid St. Phys. 4 (1971) 1331-1340

(24) P. BUGNET, Revue de physique appliquée, 9 (1974) 447-450

Conclusion

(1) B. LAVILLE SAINT MARTIN, Thèse de doctorat d'état es sciences physiques Strasbourg 1969

(2) H. MURRAY, A. TOSSER, Thin Solid films 22 (1974) 37-44

(3) R. M. HILL, Thin Solid films 12 (1972) 367-381

(4) P. BUGNET, J. DEFORGES et S. DURAND, J. Phys. D. Appl. phys 6 (1973) 1986-1991

(5) H. MURRAY, A. TOSSER, 6th International symposium on Photon Detectors (IMEKO) Siofck Hungary September (1974)

(6) J. KRENKEL, Phys. Rev. 54 (1938) 657

PLAN

INTRODUCTION

CHAPITRE I ASPECTS METHODOLOGIQUES

1 Utilisation du modèle de bande

2 Modèles de conduction dans les structures M.I M.

3 Nature des effets photoelectriques

CHAPITRE 2 METHODES EXPERIMENTALES

1 La Pulvérisation cathodique

1.1. Généralités

1.2. Pulvérisation en radio-fréquence

1.3. Pulvérisation réactive

2 Mise en oeuvre de la pulvérisation

2.1. Le groupe de pompage

2.2. Le Module de pulvérisation

2.3. Le Générateur Haute-fréquence

3 Conditions expérimentales

3.1. Préparation du substrat

3.2. Techniques de masquage

3 3. Conditions de pulvérisation

3.4. Evaporation de la contre-électrode

4 Dispositif expérimental d'études

5 Identification des couches minces déposées

5.1. Electrode de base

5.2. Diélectrique

5.3. Mesure des épaisseurs

6 Procédés de stabilisation par recuit

CHAPITRE 3 PROPRIETES DIELECTRIQUES

1 Introduction

2 Définition des paramêtres diélectriques

3 Résultats expérimentaux

3.1. Tests préliminaires

3.2. Evolution des caractéristiques

3.3. Etude des paramêtres diélectriques

4 Essai d'interprétation

4.1. Effets d'interface Métal-Isolant

4.2. Phénomènes dimensionnels

4.3. Relaxation dipolaire

5 Conclusion

CHAPITRE 4 PHENOMENES DE CONDUCTION

1 Introduction

2 Conduction par effets de champ

2.1. Effet Schottky

2.2. Effet Poole Frenkel

2.3. Comparaison entre les deux expressions théoriques

2.4. Conduction tunnel assistée par le champ électrique

3 Résultats expérimentaux

3.1. Méthodes de mesure

3.2. Caractéristiques $I = f(V)$

3.3. Conduction ohmique à faible champ

3.4. Conduction à champ élevé

3.5. Etude de la variation thermique du courant de conduction

3.6. Cinétique de conduction

4 Interprétation et discussion

4.1. Evolution thermique selon Hill

4.2. Variations dimensionnelles de la cinétique de conduction

4.3. Interprétation

4.4. Discussion

5 Conclusion

CHAPITRE 5 EFFETS PHOTOELECTRIQUES

1 Introduction

2 Méthodes expérimentales

3 Résultats expérimentaux

3.1. Effets photovoltaïques

3.2. Caractéristiques de photoconduction (I - V)

4 Essai d'interprétation

4.1. Identification des phénomènes

4.2. Transitions interbandes photoinduites

4.3. Photoexcitation Poole-Frenkel

5 Conclusion

CONCLUSION